ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compegnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; M. BOURGEOIS, répétiteur à l'École politechnique
BOURGOIN, professeur à l'École de pharm.; BOUTAN, ingénieur des Mines
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; An. CARNOT, directeur des étuties de l École des mines;
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; CLÈVE, profess. à l'Université d'Upsal; CUMENGE, ingén. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBIZE, ingéuieur en chef des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institnt; DECAUX, directeur des teintures des manuf. de l'État; DEHÉRAIN, prof. au Muséum
DITTE, professenr à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX prof. à l'Instit. agronom.; DUPRÉ, s.-dir. du labor. mnnicipal; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès sciences; FUCHS, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechniqne, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, maîtra de conference à la Facnlté des seiences de Nancy
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Duhois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacia
KOLB, administratenr de la Société des manufectures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, examin. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Feculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, pressident du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; MEUNIER (Stanislas), aide-natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinatenr de sortie a l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travanx pratiques de Chimie an cons. des arts et métiers; NIVOIT, profess. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. éléve de l'École polytechnique; OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal an laboratoira municipal; PARMENTIER, profes. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usinea de prodnits chim. du midi; PERSOZ fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lonrcine; PHUNIER, prof. à l École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorhonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoira de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des scionees da Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à l'École de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répetiteur à l'École centrale des arts et manufactnres; VERNEUIL, professeur da chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; WELDON, membre de la Société royala de Londres, etc.

TOME VII

CHIMIE ORGANIQUE

4e fascicule. — **Éthers**

Par M. LEIDIÉ

Pharmacien en chef de l'hôpital Necker, Maître de conférences à l'École de Pharmacie

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1886

ÉTHERS

PAR

Émile LEIDIÉ

Pharmacien en chef de l'hôpital Necker
Maître de Conférences à l'École de Pharmacie

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

« On a donné le nom d'*éther* à un produit chimique qu'on est parvenu à « former en distillant ensemble diverses proportions d'acide sulfurique et « d'alcohol. Ceux qui, les premiers, ont eu connaissance de cette liqueur, l'ont « ainsi nommée parce qu'enthousiasmés de sa légèreté et de son extrême « volatilité, ils l'ont considérée comme étant aux autres liquides ce que le « fluide des régions éthérées est à l'air atmosphérique [1]. »

Il serait difficile d'assigner une date précise aux premiers essais de préparation des éthers.

On les fait remonter communément aux alchimistes du moyen âge : Raymond Lulle, Isaac le Hollandais, Bazile Valentin, Paracelse, et à d'autres plus anciens encore.

Portés qu'ils étaient, par leur disposition d'esprit et par leur ignorance des propriétés des corps, à faire réagir, les unes sur les autres, sans méthode, toutes les substances de la nature, ils ne tardèrent pas à soupçonner la transformation qu'éprouvent les acides par le fait même de leur mélange avec l'alcool. Ils obser-

1. Macquer, *Dictionnaire de Chimie.*

vèrent surtout l'atténuation de leurs propriétés actives et donnèrent à ce phénomène nouveau le nom de *dulcification des acides*[1] ; de plus, ils remarquèrent l'odeur et la volatilité des liquides que l'on obtenait en soumettant ces mélanges à la distillation.

Mais, à travers leurs descriptions obscures et énigmatiques, il est difficile de démêler autre chose que des recettes plus ou moins bizarres, destinées à préparer diverses liqueurs éthéro-alcooliques, bases de leurs élixirs et de leurs panacées [2]. Il n'est même pas douteux, d'après la description qu'il en laissa sous le nom d'*huile douce de vitriol*, que Valerius Cordus, à qui l'on fait remonter la découverte de l'éther, n'ait eu entre les mains que de l'*huile douce de vin*, produit secondaire de la préparation de l'éther [3].

Passons donc sur cette période d'essais infructueux et confus, et arrivons à des ouvrages plus clairs et plus précis.

Le véritable éther ne fut préparé pour la première fois que deux siècles plus tard, en 1730, par un chimiste connu seulement sous le pseudonyme de Frobenius [4]. Il l'obtint en distillant dans certaines conditions l'*esprit-de-vin* et l'*huile de vitriol*, et il en donna une description qui ne laisse aucun doute sur la nature du produit qu'il avait préparé. Il lui donna le nom d'*éther*.

Les expériences de Frobenius furent répétées et vérifiées par les chimistes de l'époque, qui furent alors conduits à faire agir dans les mêmes conditions les autres acides sur l'alcool. Ils découvrirent successivement que l'*acide nitreux*, l'*acide marin*, l'*acide du vinaigre*, après avoir été *dulcifiés* par l'*esprit-de-vin*, fournissaient, quand on les soumettait à la distillation, des liqueurs auxquelles ils donnèrent, par analogie, le nom d'*éther*, parce que : *bien que différant de l'éther proprement dit ou vitriolique par quelques propriétés particulières à chacune d'elles, elles en possédaient néanmoins les propriétés essentielles* [5].

Mais leur préparation étant demeurée imparfaite ou incertaine, on attribua ces légères différences à quelque portion de l'acide primitif retenu dans l'éther, et, imbus des idées qui régnaient alors tant sur la transmutabilité des acides par suite de leur engagement dans une combinaison éthérée, que sur l'acide universel qu'on croyait latent dans une infinité de composés, ignorant d'ailleurs complètement la composition des corps qu'ils mettaient en œuvre, et n'ayant guère recours pour les distinguer qu'à leurs caractères organoleptiques [6], les chimistes de l'époque considéraient généralement ces liqueurs comme iden-

1. On entendait par dulcification en général l'adoucissement qu'on procure aux corps caustiques et corrosifs en les combinant à quelque autre substance. Ce nom était plus spécialement affecté à l'union des acides minéraux avec l'esprit-de-vin et aux changements de propriétés qui en résultent pour ces corps, (Macquer, *Dict. de Chimie.*)

2. Telles sont les liqueurs qu'on trouve désignées sous les noms de : *Aqua Lulliana*, *Aqua temperata*, *Oleum dulce Paracelsi*, *Acetum principale de Krünger*, *Esprit de nitre* et *Esprit de sel dulcifié de Bazile Valentin* (seizième siècle), *Eau de Rabel* (dix-septième siècle).

3. Voir pour plus de détails l'historique de l'éther éthyl-éthylique.

4. Frobenius, *Transactions philosophiques* (1730, n° 413).

5. Macquer, *loco citato*.

6. « Désirant savoir si... nous allâmes trouver le citoyen Pelletier, dont la grande habitude à gouster les éthers lui permet de reconnaître facilement la plus petite différence entre ces sortes de liqueurs, pour le prier de refaire chez lui ces opérations. » (Fourcroy et Vauquelin) *Annales de Chimie*, t. XXXIV, p. 318 à 330, chap. VIII.

tiques, quel que fût l'acide qui eût servi à les former. Fourcroy [1] lui-même était pénétré de l'idée que tous les éthers étaient de la même nature et que l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool expliquait celle de tous les autres acides.

C'est à partir de Scheele seulement que des notions plus exactes commencèrent à s'introduire dans la science. L'absence d'acide sulfurique dans l'éther improprement appelé *sulfurique* fut bien constatée (Val. Rose), et l'on commença à faire une classe à part des éthers formés au moyen des autres acides, éthers qui retiennent à l'état latent dans leur composition une partie de l'acide qui a servi à les former (Thénard).

L'étude des éthers entre alors dans une voie nouvelle, et, pour plus de clarté, nous devons dès à présent scinder en deux cet historique, afin d'exposer séparément les travaux et les doctrines qui se rapportent : 1° aux éthers formés par l'union des alcools entre eux ; 2° aux éthers formés par l'union des acides avec les alcools.

De toutes ces théories surannées, nous ne développerons que celles qui, sous le couvert d'un nom illustre, ont fait époque dans la science, avant d'être détrônées par celles qui sont admises actuellement.

§ I.

Éthers formés par l'union des alcools entre eux.

(Éthers mixtes.)

L'éther éthylique fut, jusqu'aux travaux de Williamson, le seul représentant connu de cette classe d'éthers. L'histoire chimique de ce groupe de corps est donc celle des travaux qui, depuis les alchimistes jusqu'à 1852, ont eu pour but de jeter quelque lumière sur l'action qui s'exerce entre l'alcool et les acides appelés autrefois fixes, tels que l'acide arsénique, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique. L'action de ce dernier surtout a principalement fixé l'attention des savants.

Rouelle, Macquer, considéraient l'éther comme de l'alcool privé de son *eau principe;* l'acide sulfurique s'emparant des parties les plus épaisses de l'alcool, permettait aux plus légères de s'échapper. Scheele le regardait comme de l'alcool *déphlogistiqué;* Pelletier, comme de l'alcool oxygéné aux dépens de l'acide sulfurique; aussi ce dernier recommandait-il d'ajouter un peu de manganèse pour faciliter l'opération : l'oxygène ainsi formé se combinait à l'hydrogène de l'alcool, ce qui expliquait la formation de l'eau.

Fourcroy et Vauquelin [2] attribuaient la formation de l'éther à une déshydratation partielle de l'alcool, et leur théorie, bien des fois combattue, a régné pour ainsi dire jusqu'aux travaux de Williamson. Pour eux, l'acide sulfurique

1. Fourcroy, *Système des connaissances chimiques.*
2. Fourcroy et Vauquelin, *Annales de Chimie*, [1], XXIII, p. 203 et suiv., 1797.

agit sur l'alcool comme sur les autres matières organiques en vertu de l'affinité puissante qu'il exerce sur l'eau; en contact avec les éléments de celle-ci qui existent à l'état latent dans l'alcool, il en détermine l'union, pendant que du carbone se précipite; il se forme alors de l'éther et la chaleur n'a pour but que de permettre à ce corps, qui bout plus bas que le mélange d'acide et d'alcool, de se dégager complètement; on pourrait même changer entièrement une masse quelconque d'alcool en éther sans le secours du calorique, en augmentant la quantité d'acide sulfurique, qui n'éprouverait par là d'autre changement que d'être étendu d'eau. La température ne doit pas dépasser 80° (Réaumur), car au delà de cette limite il se forme des réactions secondaires en vertu desquelles, l'acide et l'alcool se décomposant mutuellement, il ne se forme plus d'éther : l'oxygène de l'acide se porte sur l'hydrogène et sur le carbone de l'alcool pour former de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux; en même temps il se précipite une nouvelle quantité de carbone, lequel, se combinant à l'éther, donne naissance à l'huile douce de vin : « En résumé, disent-ils, l'alcool diffère de l'éther en ce qu'il contient plus de carbone, moins d'hydrogène et d'oxygène. »

On voit qu'ils expliquaient par une action secondaire la mise en liberté simultanée de l'éther et de l'eau qui était en contradiction avec le principe de leur théorie. De plus la formule qu'ils donnent de l'éther est inexacte.

Dabit[1], par une étude minutieuse de ces phénomènes, reconnut, contrairement à l'opinion de Fourcroy et Vauquelin, que la précipitation du carbone, loin d'être une condition nécessaire à la formation de l'éther, n'est qu'une réaction secondaire, et qu'une quantité donnée d'acide sulfurique peut éthérifier un poids d'alcool plus grand qu'on ne l'aurait cru jusqu'alors; il découvrait en même temps l'acide sulfovinique, qu'il regardait comme un composé intermédiaire entre SO^2 et SO^3, combiné à une huile volatile qu'il laissait échapper par la chaleur.

En 1815[2] Boullay confirma ce point qu'une quantité donnée d'acide sulfurique pouvait éthérifier une quantité presque illimitée d'alcool. Il simplifia la théorie de ses prédécesseurs en démontrant que la formation d'huile douce de vin, d'acide carbonique, d'acide sulfureux, de gaz oléfiant, de carbone précipité, était due à des réactions secondaires étrangères à l'éthérification proprement dite, et en prouvant que ce dernier phénomène s'opérait sans que l'alcool subît d'autre changement que la perte d'une portion de son oxygène et de son hydrogène, lesquels servent à former de l'eau sous l'influence déshydratante de l'acide sulfurique. Il trouvait une confirmation de cette théorie dans l'action que les acides phosphorique et arsénique, corps également très avides d'eau, exercent sur l'alcool, action d'où résulte de l'éther identique à celui obtenu par l'action de l'acide sulfurique : il admit donc que l'éther était de l'alcool moins de l'eau.

Cette théorie si simple et si complète fut généralement adoptée. Elle reçut même, quelques années plus tard, une confirmation éclatante d'expériences

1. *Annales de chimie*, [1], XXXIV, p. 289 (an VIII), et XLIII, p. 101 (an X).
2. Boullay, *Dissertation sur l'éther*. Paris, 1815.

faites par de Saussure et Gay-Lussac, dans le travail desquels on trouve pour la première fois l'analyse exacte de l'alcool.

Suivant de Saussure[1], l'alcool est représenté par du gaz oléfiant uni à environ la moitié de son poids d'eau, l'éther par du gaz oléfiant uni seulement à environ le quart de son poids d'eau; on conçoit dès lors facilement l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool : suivant les proportions et la température, il peut lui enlever le quart de son poids d'eau et il se forme de l'éther; la moitié, et il se forme du gaz oléfiant.

Un peu plus tard, Gay-Lussac[2] confirma ces résultats, en y apportant toutefois une légère modification qui consistait à doubler la formule de l'éther.

Ramenant la composition de l'alcool et de l'éther à des volumes de vapeur d'eau et de gaz oléfiant qui fussent en rapports simples entre eux, il fit voir que : en considérant l'alcool comme formé d'un volume de gaz oléfiant et d'un volume de vapeur d'eau, l'éther comme formé de deux volumes de gaz oléfiant et d'un volume de vapeur d'eau, les densités de vapeur théoriques étaient identiques avec celles données par l'expérience, à cela près que les formules alors admises de ces deux corps devaient être doublées; rien n'infirmait donc la théorie de Fourcroy et Vauquelin.

Cependant les expériences de Dabit avaient été répétées et confirmées en Allemagne par Sertuerner et Vogel[3], en France par Gay-Lussac[4]. Elles mettaient hors de doute l'existence d'un acide nouveau précédant la formation de l'éther et ressemblant à de l'acide hyposulfurique combiné à une huile essentielle.

Dumas et Boullay[5] reprirent cette étude. Dans leur premier mémoire sur les éthers ils adoptent l'ancienne théorie de l'éthérification en ce qu'elle a d'essentiel; et, pour expliquer la formation de l'acide sulfovinique, ils supposent, en s'appuyant sur des chiffres, que l'acide et l'alcool se partagent en deux parties : l'une produit l'huile douce de vin et l'acide hyposulfurique dont la combinaison constitue l'acide sulfovinique, l'autre donne naissance à de l'éther et à de l'acide affaibli. Interprétant alors la relation découverte par Gay-Lussac entre le gaz oléfiant, l'éther et l'alcool, ils furent conduits à considérer l'hydrogène bicarboné comme un alcali analogue à l'ammoniaque, qui se combinerait avec les hydracides, sans fixer d'eau, pour former des éthers comparables au chlorhydrate d'ammoniaque, et avec les oxacides en fixant de l'eau, pour former des éthers comparables à l'acétate d'ammoniaque : l'éther serait alors à l'hydrogène bicarboné ce que l'oxyde d'ammonium est à l'ammoniaque[6]. Dumas[7] va plus loin encore : s'appuyant sur la théorie des substitutions chlorées, il démontre que la vraie formule de constitution de l'alcool est

1. *Ann. de chimie*, [1], LXII, p. 225 et suiv. (1807), et LXXXIX, p. 273 et suiv. (1814).
2. *Ann. de chimie*, [1], XCV, p. 311 (1815).
3. *Ann. de physique*, de Gilbert, t. LX, p. 33.
4. *Ann. de chimie*, [1], t. XCV, p. 311.
5. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXXVI, p. 294 (1827).
6. Berzélius et d'autres chimistes regardaient comme un hydrogène bicarboné particulier celui qui entrait dans ces sortes de combinaisons, et l'avaient appelé éthérine (Berzélius, Hennel).
7. *J. de ph. et chim.*, XX, p. 261 et suiv. (1834).

$2(C^4H^4,H^2O^2)$. En effet, lorsqu'un corps renferme de l'eau, celle-ci perd de l'hydrogène sans que rien la remplace; c'est ce qui arrive dans l'action du chlore sur l'alcool : il commence par se former de l'éther acétique,

$$C^8H^8,H^4O^4 - H^4 = C^8H^8O^4;$$

à partir de ce moment, l'hydrogène est remplacé équivalent pour équivalent par du chlore comme dans le cas général. C'est encore ce qui arrive ici, car si on prolonge l'action du chlore, il se forme du chloral et tous les composés intermédiaires :

$$C^8H^8O^4 + 12Cl - 6H = 6HCl + C^8H^2Cl^6O^4 = 6HCl + 2(C^4HCl^3O^2).$$

C'est Liebig[1] qui, le premier, reconnut l'importance prépondérante de la formation d'acide sulfovinique dans l'éthérification, et l'érigea en théorie. Pour lui, l'acide sulfurique enlève à l'alcool non pas de l'eau, mais de l'éther. L'alcool est un hydrate d'éther où l'eau joue le rôle d'acide comme dans les hydrates des bases alcalines ; elle est déplacée par un acide doué d'affinité plus puissante, de la même manière que l'eau de l'hydrate de potasse est éliminée quand ce corps se combine à l'acide sulfurique pour former le sulfate de potasse qui est anhydre. Il se forme à partir de 127° du sulfate d'éther, lequel se décompose à 140° en éther qui se dégage et en acide sulfurique hydraté qui bout bien au-dessus de 141°, quand on a pris pour deux parties d'acide à 66° Baumé une partie d'alcool à 84 centièmes :

$$\underbrace{C^4H^4O,HO}_{\text{Hydrate d'éther.}} + \underbrace{SO^3,HO}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{C^4H^5O,SO^3}_{\text{Sulfate d'éther.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{KO,HO}_{\text{Hydrate de potasse.}} + \underbrace{SO^3,HO}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{KO,SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

Il se dégage bien de l'eau, ajoute-t-il, mais simplement en vertu du phénomène physique du mélange des vapeurs : l'éther prenant l'état gazeux traverse l'acide sulfurique étendu ; de l'eau se vaporise à l'intérieur de cette masse d'éther et leurs quantités en poids sont dans les rapports de leurs poids spécifiques. Si l'on ajoute de l'eau, on abaisse le point d'ébullition du mélange au-dessous de celui de la décomposition du sulfate d'éther, et les vapeurs d'éther et d'eau se produisent en même temps : c'est de l'alcool qui passe ; tandis que si l'on ajoute de l'acide sulfurique, le point d'ébullition s'élève : il ne passe plus d'alcool, mais de l'éther mélangé d'eau. Il va même jusqu'à prévenir l'objection qu'on pourrait lui faire, à savoir que si l'éther est une base et l'alcool un hydrate d'éther, une base puissante pourrait le chasser de sa combinaison ; lorsqu'on fait agir les métaux alcalins sur l'alcool, il se dégage de l'hydrogène,

1. *Annalen der Pharmacie*, t. XXIII, p. 12. — *Ann. de ph. et de chim.*, [2], LV, p. 113. — *J. de ph. et de chim.*, [2], XXV, p. 6.

mais la base formée, au lieu de chasser l'éther, se combine avec lui pour former un alcoolate :

$$C^4H^6O^2 + K = C^4H^5O,KO + H.$$

La même explication s'adaptait à l'éthérification par les acides phosphorique et arsénique, et à la décomposition du phosphate et de l'arséniate d'éther.

A partir de cette époque l'attention des chimistes est éveillée sur le rôle que joue l'acide sulfovinique dans l'éthérification.

Mitscherlich remarque que le sulfovinate de potasse chauffé avec de la chaux vive régénère l'alcool. Liebig répète ses expériences et trouve qu'en distillant ce sel avec de l'acide acétique il se forme de l'éther acétique[1].

Graham[2] observe que les proportions d'acide et d'alcool qui correspondent au maximum de formation de l'acide sulfovinique, correspondent au minimum de production de l'éther; puis, que le sulfovinate de potasse chauffé soit seul, soit avec de l'eau, à la température où son mélange avec l'alcool fournit de l'éther, n'est pas susceptible d'en donner; tandis qu'au contraire en le *chauffant avec de l'alcool* il en produit des quantités considérables. Il en conclut que l'acide sulfovinique est incapable par lui-même de fournir de l'éther, mais qu'il peut éthérifier l'alcool qu'on lui ajoute, tout comme le ferait l'acide sulfurique ou un sulfate acide, sans que pour cela sa formation soit une gradation nécessaire dans la production de l'éther. Il considère la théorie de l'éthérification par les acides fixes comme une expression de la théorie de contact qui a été « si heureusement et si longtemps défendue par Mitscherlich ».

Mais c'est à Williamson[3] que revient l'honneur d'avoir découvert le mécanisme de l'éthérification et d'avoir fixé la formule de constitution de l'éther.

Pour ramener la formule de l'éther à représenter 4 volumes de vapeur, Gay-Lussac avait été conduit à la doubler et à l'écrire $C^8H^{10}O^2$; d'après cela, si la théorie de l'éthérification par déshydratation était vraie, la formule de l'alcool devait s'écrire $C^8H^{12}O^4$.

Williamson traita l'alcoolate de potassium dissous dans l'alcool absolu par l'éther iodhydrique ; il se forma de l'iodure de potassium et de l'éther ordinaire; mais alors, en vertu de la théorie de Gay-Lussac, la formule

$$C^4H^5KO^2 + C^4H^5I = KI + C^8H^{10}O^{12}$$

devra s'écrire

$$C^8H^{10}K^2O^4 + C^8H^{10}I^2 = 2KI + C^{16}H^{20}O^4,$$

ou, en d'autres termes, le corps $C^{16}H^{20}O^4$ pouvant être considéré comme représentant $2\,C^8H^{10}O^2$, il se sera formé deux équivalents d'éther. Il fit alors réagir l'iodure de méthyle sur l'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool absolu, il se forma un éther nouveau, ayant pour composition $C^6H^8O^2$ et engendré par la réaction :

$$C^4H^5KO^2 + C^2H^3I = KI + C^6H^8O^2.$$

1. *J. de ph. et chim.*, [2], XXII, p. 86 (1836).
2. *J. de ph. et chim.*, [3], XVIII, p. 125 (1850), Mémoire lu à la Société médicale de Londres en 1850.
3. *Journal of the Chimical Society*, IV, p. 106. 229, 350. — *Philosoph. Magazine*, XXXVII, p. 350. — *Ann. chim. et phys.* [3], XL, p. 98 et suiv. (1854).

ce ne sont donc pas deux molécules d'éther qui prennent naissance, mais bien une seule provenant de deux molécules d'un même alcool dans le premier cas, et de deux molécules d'alcools différents dans le deuxième; tandis que si l'ancienne théorie était vraie, la réaction, au lieu de donner naissance à un seul et même corps $C^6H^8O^2$, eût fourni un mélange d'éther méthylique C^2H^3O et d'éther éthylique C^4H^5O dont les formules eussent dû être doublées. Il obtint par des réactions analogues l'éther amyléthylique et l'éther amylméthylique.

La question était donc tranchée : l'éthérification est le produit d'une double décomposition. Il se forme d'abord de l'acide éthylsulfurique, éther acide de l'alcool, et celui-ci, réagissant sur une deuxième molécule d'alcool, donne naissance à de l'éther et à de l'acide sulfurique; les réactions suivantes rendent compte de ces deux doubles décompositions successives:

$$C^4H^4(H^2O^2) + S^2H^2O^8 = C^4H^4(S^2H^2O^8) + H^2O^2$$
$$C^4H^4(S^2H^2O^8) + C^4H^4(H^2O^2) = C^4H^4(C^4H^6O^2) + S^2H^2O^8.$$

Pour démontrer d'une façon plus probante que les choses se passaient bien ainsi dans la préparation ordinaire de l'éther, Williamson fit chauffer de l'alcool éthylique et de l'alcool amylique pris en proportions équivalentes avec de l'acide sulfurique, et il obtint de l'éther éthylamylique.

Enfin, pour établir sous une autre forme le fait fondamental sur lequel repose sa théorie, c'est-à-dire le renouvellement constant de l'acide sulfovinique, lequel se reproduit à chaque instant par l'action de l'alcool sur l'acide sulfurique, il fit les deux expériences suivantes :

1° En chauffant de l'acide amysulfurique et en y faisant arriver un courant continu d'alcool éthylique, il passe à la distillation d'abord de l'éther amyléthylique, puis de l'éther éthylique; à ce moment le résidu acide de la cornue ne renferme plus que de l'acide éthylsulfurique.

2° En chauffant des proportions équivalentes d'acides éthylsulfurique et amylsulfurique, et en y versant peu à peu un mélange des deux alcools pris également en proportions équivalentes, on obtient une liqueur distillée qui, soumise à des fractionnements méthodiques, se scinde en trois éthers : l'éther éthylique $C^4H^4(C^4H^6O^2)$, l'éther éthylamylique $C^4H^4(C^{10}H^{12}O^2)$ et l'éther amylique $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12}O^2)$.

Berthelot ajouta encore une preuve à l'appui de ces expériences: en chauffant 1 équivalent d'éther bromhydrique avec de la potasse dissoute dans 1 équivalent d'alcool, il obtint non pas les produits de saponification ordinaire de cet éther, mais de l'éther éthylique; ce qui prouve bien que l'alcool employé entre en réaction et que la molécule d'éther est formée aux dépens de deux molécules d'alcool :

$$C^4H^4(HBr) + C^4H^6O^2 + KHO^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KBr + H^2O^2.$$

Enfin, en chauffant ce même éther bromhydrique avec de la potasse dissoute dans l'esprit de bois, il obtint l'éther méthyléthylique en vertu du même mécanisme :

$$C^4H^4(HBr) + C^2H^4O^2 + KHO^2 = C^4H^4(C^2H^4O^2) + KBr + H^2O^2.$$

La question est donc restée résolue en faveur de la théorie de Williamson,

qui fait rentrer l'éther ordinaire et ses analogues dans la classe générale des combinaisons éthérées : c'est à ce point de vue que nous allons dorénavant envisager l'étude des éthers formés par l'union des alcools entre eux, ou oxydes des radicaux alcooliques.

La théorie générale de cette classe de composés sera exposée plus loin.

§ II.

Éthers formés par l'union des alcools et des acides.

(Éthers composés.)

Les premières notions exactes relatives aux éthers composés remontent à Scheele[1]. Il est le premier, avec Tromsdorf[2] et Basse de Hammeln[3], qui ait observé d'une façon précise que l'acide ayant servi à les former entrait dans leur composition, et que les propriétés de cet acide, devenues latentes par le fait de sa combinaison avec l'alcool, reparaissaient dans certaines conditions : par exemple, qu'après avoir enflammé l'éther chlorhydrique, on pouvait y déceler l'acide par les moyens ordinaires.

Mais ce furent les travaux de Gehlen[4] sur l'éther muriatique publiés en 1804, et surtout ceux de Thénard sur les éthers muriatique, nitreux et acétique lus en 1807 à la Société d'Arcueil[5], qui jetèrent les premières bases de la véritable théorie des éthers composés, et qui fixèrent définitivement leur mode de formation et de décomposition. Thénard démontra que ces éthers, bien lavés à l'eau, ne rougissent plus la teinture de tournesol et ne présentent plus les caractères des sels de l'acide correspondant ; mais que, bouillis avec de la potasse, ils régénèrent d'une part l'alcool et d'autre part l'acide avec tous ses caractères primitifs. Il étudia plus particulièrement l'éther chlorhydrique, et montra que les produits de sa décomposition par la chaleur rougissent le tournesol et précipitent les sels d'argent dissous. Les relations générales qui lient les éthers à leurs générateurs ainsi que le caractère propre des combinaisons éthérées se trouvaient établis, mais non leur composition pondérale : la formule de l'alcool n'était point encore exactement connue.

Quelques années après, Gay-Lussac[6] reconnut que l'alcool pouvait se représenter par 2 volumes de gaz oléfiant et 2 volumes de vapeur d'eau, l'éther chlorhydrique par 2 volumes de gaz oléfiant et 2 volumes de gaz acide chlorhydrique.

C'est Chevreul[7] qui, le premier, précisa le rôle que joue l'eau dans la décomposi-

1. *Sämmtliche Werke*, t. II, p. 303, 1793.
2. Lettre de Tromsdorf à Van Mons. *Ann de chim.*, [1], t. XXXII, p. 319 (An VIII).
3. Extrait des Annales de Crell. *Ann. de chim.*, [1], t. XL, p. 111 (An X).
4. *Ann. de chim.* [1], t. LXI, p. 302.
5. Société d'Arcueil, 1806, 1807 (15 février), 1809. — *Ann. de chim.*, [1], t. LXI, p. 291 ; LXIII, p. 49.
6. *Ann. de chim.*, [1], t. XCV, p. 311 (1815).
7. *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, p. 161, 170, 444 (1823).

tion des éthers par les alcalis. La saponification du blanc de baleine le conduisit à la découverte de l'éthal : il assimila ce nouveau corps à un alcool, et ses combinaisons avec les acides gras aux éthers composés. La saponification des autres corps gras lui montra aussi qu'ils étaient résolubles en acides gras et en glycérine, « ce qui pourrait bien faire penser que ces principes naturels sont des éthers et la glycérine un alcool » ; il fit la remarque générale que cette séparation de composants ne peut s'opérer sans la fixation des éléments de l'eau, et il la généralisa en représentant les éthers à oxacides par du gaz oléfiant uni à un acide et à de l'eau[1].

Mais les relations pondérales qui, dans les éthers à oxacides, existent entre l'acide, l'alcool et l'eau éliminée, ne furent exactement établies que par Dumas et Boullay[2].

A eux revient l'honneur d'avoir fixé la constitution, la composition, l'équivalent et la densité de vapeur des éthers composés, et d'avoir établi qu'un éther composé est formé par l'union d'un équivalent d'alcool à un équivalent d'acide, avec élimination de deux équivalents d'eau, ou, ce qui revient au même, d'un volume de vapeur d'alcool à un volume de vapeur d'acide avec séparation d'un volume de vapeur d'eau ; le volume de l'éther pris à l'état gazeux étant le même que celui de l'alcool qui a servi à le former.

Voici comment ils établissent leur théorie, qui a reçu plus tard, entre les mains de Würtz, une sorte de confirmation dans le cas particulier de l'hydrate d'amylène ou alcool amylique tertiaire.

Ils partent de ce principe que l'hydrogène bicarboné est assimilable à l'ammoniaque et que les éthers sont assimilables aux sels ammoniacaux.

L'hydrogène bicarboné joue le rôle d'un alcali puissant doué d'une capacité de saturation égale à celle de l'ammoniaque. En effet : 1° il s'unit aux hydracides, comme le fait l'ammoniaque, à volumes gazeux égaux pour donner par exemple l'éther chlorhydrique analogue au chlorhydrate d'ammoniaque ; les éthers ainsi formés sont anhydres comme les combinaisons ammoniacales correspondantes ; 2° un atome d'un acide hydraté, en saturant 4 volumes d'hydrogène bicarboné, donne un éther hydraté, c'est-à-dire formé d'hydrogène bicarboné, d'acide et d'eau, de même qu'en saturant 4 volumes d'ammoniaque il donne un sel qui ne peut perdre son eau de cristallisation qu'en se décomposant ; 3° dans l'acide sulfovinique et l'acide oxalovinique, que l'on peut considérer aussi comme formés d'hydrogène bicarboné, d'acide et d'eau, un atome de ces acides qui ont une capacité de saturation double est à demi-saturé par 4 volumes d'hydrogène carboné, et ces acides peuvent encore donner avec une base des sels doubles, dans lesquels la capacité de saturation de l'acide est entièrement satisfaite comme dans un sulfate double.

Voici quelques exemples de la concordance de ces formules[3] :

1. *Considérations sur l'analyse organique*, p. 192, 1824.
2. *Ann. de phys. et de chim.*, [2], t. XXXVII, p. 15 (1828).
3. Dans le mémoire de MM. Dumas et Boullay, ce sont les anciens équivalents qui figurent.

	BASE.	ACIDE.	EAU	SEL.
Chlorhydrate d'ammoniaque. . .	AzH^3	HCl	—	AzH^3, HCl
Éther chlorhydrique.	C^4H^4	HCl	—	C^4H^4, HCl
Acétate d'ammoniaque.	AzH^3	$C^4H^3O^3$	HO	$AzH^3,C^4H^3O^3, HO$
Éther acétique.	C^4H^4	$C^4H^3O^3$	HO	$C^4H^4.C^4H^3O^3, HO$
Oxalate d'ammoniaque.	$2AzH^3$	C^4O^6	2HO	$(AzH^3)^2C^4O^6, 2HO$
Éther oxalique.	$2C^4H^4$	C^4O^6	2HO	$(C^4H^4)^2C^4O^6, 2HO$

On alla plus loin encore et on invoqua à l'appui de cette ressemblance : d'une part, la découverte faite par Faraday que l'acide sulfurique absorbe une grande quantité d'hydrogène bicarboné et contracte avec un autre hydrocarbure, la naphtaline, une combinaison cristallisée, d'autre part, les caractères des amides sur lesquels venaient de paraître plusieurs travaux importants ; ainsi les amides, comme les éthers, se forment par l'union d'un oxyde à l'ammoniaque avec élimination d'eau, et les propriétés du sel ammoniacal y sont masquées comme celles de l'acide dans les éthers ; réciproquement la fixation d'eau fait reparaître les propriétés primitives du sel ammoniacal dans les amides, celles de l'acide et de l'alcool dans les éthers.

Mais les oxysels ammoniacaux peuvent aussi être considérés comme l'union d'un acide anhydre avec l'oxyde du radical hypothétique ammonium. C'est ce point de vue que développa Liebig dans sa théorie sur les éthers, théorie reprise de Berzélius[1], qui les considérait comme les sels de l'éthérine ou oxyde d'un hydrocarbure particulier C^8H^{10}.

Liebig[2] regardait l'éther (éthylique) comme une base salifiable, et l'alcool comme un hydrate d'éther dans lequel l'eau joue le rôle d'acide. Un acide plus puissant déplace l'eau et se combine à l'éther pour former un sel anhydre, de même que l'acide sulfurique chasse l'eau de l'hydrate de potasse pour former le sulfate de potasse qui est anhydre : ainsi, lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique ou l'acide acétique sur l'alcool, il se forme du sulfate ou de l'acétate d'éther ; mais dans le premier cas, l'acide étant fixe, du moins dans un certain sens, le sulfate d'éther se décompose et il se dégage de l'éther ; dans le second cas il distille de l'acétate d'éther. Quant aux hydracides, tels que l'acide chlorhydrique, ils agissent sur l'alcool comme sur les oxydes hydratés en formant un chlorure anhydre et de l'eau. Il représente ainsi les formules et les équivalents en volume[3].

Éther acétique ou acétate d'éther. $C^4H^5O,HO + C^4H^3O^3 = C^4H^5O.C^4H^3O^3 + HO$.

Acétate de potasse.. . . . . $KO,HO + C^4H^3O^3 = KO.C^4H^3O^3 + HO$.

Acétate d'ammoniaque. . . . . $AzH^3 + C^4H^3O^3 + HO = AzH^4O.C^4H^3O^3$.

1. *Ann. de pharmacie*, vol. VI, p. 173. — *Ann. de Poggendorf*, vol. XXVIII, p. 626.
2. *Ann. de phys. et de chim.*, [2], LV, p. 113.
3. On écrivait alors l'acide acétique, $C^4H^3O^3$,HO (on l'appelait acide acétique monohydraté), et les acétates, $C^4H^3O^3$,MO.

Éther chlorhydrique. . . . . . $C^4H^5O,HO + HCl = C^4H^5Cl + 2HO$

Chlorure de potassium. . . . . $KO,HO + HCl = KCl + 2HO$.

1 vol. vapeur d'éther. . . . { 4 vol. hydrogène bicarboné. / 2 vol. vapeur d'eau.

1 vol. vapeur d'alcool.. . . { 1 vol. vapeur d'éther. / 1 vol. vapeur d'eau.

1 vol. vap. d'éther acétique. { 1 vol. vapeur d'éther. / 1 vol. vapeur d'acide.

Un volume de vapeur d'acide remplace un égal volume de vapeur d'eau.

Jusqu'alors on ne connaissait que l'alcool éthylique. Cependant Chevreul[1], au cours de ses recherches sur la saponification des corps gras, avait découvert dans le blanc de baleine, combiné à un acide gras, un corps nouveau, l'éthal, que sa formule et le rôle qu'il joue vis-à-vis des acides gras lui avaient fait assimiler à un alcool. Cette assimilation fut confirmée par Dumas et Péligot[2], qui reproduisirent avec lui divers composés nouveaux et notamment des éthers semblables à ceux de l'alcool ordinaire.

En même temps[3], ces deux savants découvraient dans les produits de la distillation du bois un corps analogue à l'alcool, non seulement comme l'éthal par ses propriétés chimiques, mais encore par ses propriétés physiques. Ils formèrent avec lui des éthers et de plus un aldéhyde, un acide et un carbure correspondant terme pour terme à ceux de l'alcool ordinaire.

La découverte de l'alcool amylique[4] faite par Cahours dans les résidus de la fermentation vineuse, et l'étude de ses dérivés, carbure, éther simple, éthers composés, aldéhyde, acide, etc., donna à la théorie des éthers une confirmation éclatante.

Enfin, quelques années plus tard, la découverte des alcools polyatomiques vint couronner cette œuvre, et lui donner une extension immense. Berthelot opéra la synthèse des corps gras naturels, démontra qu'ils sont les éthers de la glycérine, et que ce nouvel alcool, possédant trois fois l'atomicité de l'alcool ordinaire, peut former trois sortes d'éthers, soit avec les acides minéraux ou organiques, soit avec les alcools.

Peu de temps après, Würtz découvrait les alcools diatomiques ou glycols, traits d'union entre les deux classes d'alcools alors connues.

A dater de cette époque les travaux sur les éthers se multiplient : la voie est toute tracée et les raisons d'analogie font découvrir non seulement des alcools tétratomiques, pentatomiques et hexatomiques avec tous leurs dérivés, mais encore dans chaque classe d'alcool, particulièrement dans les alcools mono et diatomiques, plusieurs séries de corps homologues dont les dérivés se correspondent terme à terme.

1. *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, p. 171 (1823).
2. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], t. LXII, p. 5 (1836).
3. *Id.* [2], t. LVIII, p. 5 (1835).
4. *Id.* [2], t. LXX, p. 81 (1839); t. LXV, p. 193 (1840); [3]. t. LII, p. 294 (1844). (Balard.)

On voit que le mot *éther*, affecté d'abord à une réaction particulière, puis à la production de certains corps se ressemblant par leurs caractères extérieurs, a été détournée peu à peu de sa signification primitive pour représenter un groupe distinct, une fonction chimique déterminée, une caractéristique générale de la fonction alcool, comme la basicité est la caractéristique de la fonction acide : on voit aussi qu'il n'a pas fallu moins d'un siècle de controverses et de travaux pour édifier cette théorie qui nous paraît aujourd'hui si simple quand on l'examine dans sa généralité.

Ce sont les théories actuellement admises qu'il nous reste à développer.

CHAPITRE II

CONSTITUTION DES ÉTHERS

DÉFINITION

On donne le nom d'*éthers* à une série de corps qui prennent naissance par l'union d'un alcool à un acide ou à un autre alcool avec élimination des éléments de l'eau, et qui, réciproquement par fixation d'eau, régénèrent les deux composants dans leur état primitif.

Les éthers de la première sorte prennent le nom d'*éthers composés*[1], ceux de la seconde sorte celui d'*éthers mixtes* .

Les alcools peuvent à la vérité contracter avec les représentants des autres fonctions chimiques tels que les carbures, les aldéhydes, l'ammoniaque, etc., des combinaisons accompagnées d'une élimination d'eau comme dans la formation des éthers; et l'on a même quelquefois appelé les alcalis artificiels *éthers ammoniacaux*, de même que l'on a assimilé aux *éthers composés* les anhydrides des acides organiques.

Mais, soit parce que ces corps ne remplissent pas toujours la deuxième des conditions sus-énoncées, soit plutôt parce qu'ils trouvent leur place assignée dans d'autres catégories ou fonctions bien déterminées, et enfin parce que nous devons nous conformer à l'usage, nous limiterons la classe des *éthers* aux seules combinaisons des alcools avec les acides ou avec les alcools.

Nous excepterons également de la classe des éthers proprement dits les oxydes des radicaux d'alcools diatomiques, tels que l'oxyde d'éthylène, ainsi que certains anhydrides de même condensation que leur hydrate, tels que le lactide, ou de condensation double, tels que l'anhydride digallique; en effet, ces corps dérivent des alcools par déshydratation directe et diffèrent ainsi par leur constitution de ceux que nous étudions ici.

1. Autrefois on donnait le nom d'*éthers composés* aux éthers formés par les oxacides, et celui d'*éthers simples* à ceux formés par les hydracides, mais une telle distinction n'a plus de raison d'être, les deux sortes de corps étant identiques au point de vue de leurs modes de formation et de leur constitution.

2. Lorsque les deux alcools combinés sont identiques, comme dans le cas de l'éther ordinaire ou éthyl-éthylique, on dit que c'est un *éther proprement dit*.

THÉORIE GÉNÉRALE. — NOMENCLATURE

THÉORIE ÉQUIVALENTAIRE

§ I. Éthers formés par l'union des alcools entre eux.

Éthers formés par les alcools monoatomiques. — Ces éthers peuvent être considérés comme résultant de la substitution de 1 molécule d'un alcool monoatomique à 1 molécule d'eau du même alcool ou d'un autre alcool. Dans le premier cas on aura l'éther proprement dit de l'alcool :

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4(C^4H^4[H^2O^2])}_{\text{Éther éthylique proprement dit.}}$$

Dans le second cas on aura un éther mixte :

$$\underbrace{C^2H^2(H^2O^2)}_{\text{Alcool méthylique.}} + \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^2H^2(C^4H^4[H^2O^2])}_{\text{Éther méthyl-éthylique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^2(H^2O^2)}_{\text{Alcool méthylique.}} + \underbrace{C^{10}H^{10}(H^2O^2)}_{\text{Alcool amylique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^2H^2(C^{10}H^{10}[H^2O^2])}_{\text{Éther méthyl-amylique.}}$$

Ces théories s'appliquent intégralement aux éthers des phénols monoatomiques :

$$\underbrace{C^{12}H^4(H^2O^2)}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^{12}H^4(H^2O^2)}_{\text{Phénol.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^4[H^2O^2])}_{\text{Éther phényl-phénylique.}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^4(H^2O^2)}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4[H^2O^2])}_{\text{Éther phényl-éthylique ou éthylphénique.}}$$

Éthers formés par les alcools polyatomiques. — Les alcools diatomiques, possédant deux fois la fonction alcool, peuvent former deux ordres de composés : dans le premier, 1 seule molécule d'alcool monoatomique remplacera 1 molécule d'eau et le corps résultant possédera encore une fonction alcoolique ; tel est le glycol monoéthylique :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool éthylique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)}_{\text{Glycol monoéthylique.}}$$

dans le second, les deux molécules d'eau seront remplacées par deux molécules d'un alcool monoatomique, tel est le glycol diéthylique :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool éthylique.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2(C^4H^6O^2)^2}_{\text{Glycol diéthylique.}}$$

ou par une seule molécule d'un alcool diatomique, et l'on aurait un éther proprement dit. Tel serait l'éther proprement dit du glycol,

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2(C^4H^6O^4)}_{\text{Éther proprement dit du glycol.}}$$

mais ce corps n'est pas connu.

La glycérine, alcool triatomique, subira successivement trois fois la réaction que subit un alcool monoatomique ; tels sont les glycérines monoéthylique $C^6H^2(H^2O^2)^2(C^4H^6O^2)$, diéthylique $C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)^2$ et triéthylique $C^6H^2(C^4H^6O^2)^3$; tel est encore l'éther glycérique ou glycérylique, ou éther proprement dit de la glycérine $C^6H^2(C^6H^8O^6)$, dans lequel la glycérine triatomique remplace les trois molécules d'eau alcoolique d'une autre molécule de glycérine.

Enfin les alcools tétratomiques, pentatomiques, hexatomiques sont susceptibles de contracter des combinaisons analogues avec les autres alcools ; mais on n'en connaît qu'un fort petit nombre. Tels sont l'éther éthylique du glucose, $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^4H^6O^2)O^2$, l'éther mannitique de la mannite, $C^{12}H^2(H^2O^2)^5(C^{12}H^{14}O^{12})$, etc.

Les *éthers proprement dits* sont nommés en faisant suivre le mot générique *éther* du nom de l'alcool qui a servi à le former : ainsi les alcools méthylique $C^2H^4O^2$, éthylique $C^4H^6O^2$, amylique $C^{10}H^{12}O^2$ donnent respectivement naissance à l'éther méthylique $C^2H^2(C^2H^4O^2)$, à l'éther éthylique $C^4H^4(C^4H^6O^2)$, à l'éther amylique $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{12}O^2)$, etc.

Les *éthers mixtes* sont nommés en ajoutant au mot générique *éther* les noms des deux alcools générateurs réunis en un seul mot : ainsi les alcools méthylique et éthylique fourniront l'éther méthyléthyhique. Lorsque l'alcool est polyatomique, on fait suivre le nom de cet alcool du nom de l'autre alcool terminé en *ique ;* exemple : Glycol mono, diéthylique, glycérine mono, di, triéthylique, glucose monoéthylique, etc. ; ou bien on termine le nom de l'alcool monoatomique en *ine* et on le fait suivre du nom de l'alcool polyatomique ; ainsi l'on dit : mono, diéthyline du glycol ; mono, di, triéthyline de la glycérine, etc. ; enfin on met quelquefois le nom du radical monoatomique avant celui de l'alcool polyatomique de façon à les réunir en un seul ; ainsi on dira quelquefois : diéthyl-glycol, triéthyl-glycérine, etc.

§ II. **Éthers formés par l'union des alcools avec les acides.**

Les éthers composés sont formés par l'union des alcools aux acides avec élimination des éléments de l'eau.

On les représente en écrivant la substitution des éléments de l'acide aux éléments de l'eau dans la formule d'un alcool.

1. *Alcools monoatomiques.* — **1**. Si l'acide est monobasique, l'alcool s'unit à l'acide molécule à molécule avec élimination d'une molécule d'eau ; ou, ce qui revient au même, ils s'unissent à volumes gazeux égaux avec formation de volumes égaux d'un éther neutre et de vapeur d'eau ; tels sont l'éther chlorhydrique :

$$\underset{4\text{ vol.}}{C^4H^4(H^2O^2)} + \underset{4\text{ vol.}}{HCl} = \underset{4\text{ vol.}}{C^4H^4(HCl)} + \underset{4\text{ vol.}}{H^2O^2}$$

et l'éther acétique :

$$\underset{4\text{ vol.}}{C^4H^4(H^2O^2)} + \underset{4\text{ vol.}}{C^4H^4O^4} = \underset{4\text{ vol.}}{C^4H^4(C^4H^4O^4)} + \underset{4\text{ vol.}}{H^2O^2}$$

L'éther ainsi formé est neutre et occupe le même volume gazeux que celui de l'alcool qui a servi à le former.

Tel est le cas le plus simple, celui où les générateurs sont tous deux monoatomiques.

2. Si l'acide est bibasique comme l'acide sulfurique, l'acide oxalique, il pourra se combiner à l'alcool en deux proportions :

1° A une molécule d'alcool avec élimination d'une molécule d'eau : l'éther qui en résulte, une seule des atomicités de l'acide étant satisfaite, présente les propriétés d'un acide monoatomique susceptible de former des sels :

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{S^2H^2O^8}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{C^4H^4(S^2H^2O^8)}_{\text{Acide éthyl-sulfurique.}} + H^2O^2 \qquad \underbrace{C^4H^4(S^2HMO^8)}_{\text{Éthylsulfates.}}$$

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^2O^8)}_{\text{Acide éthyl-oxalique.}} + H^2O^2 \qquad \underbrace{C^4H^4(C^4HMO)^8}_{\text{Éthyloxalates.}}$$

2° A deux molécules soit du même alcool, soit de deux alcools différents avec élimination de deux molécules d'eau :

$$\underbrace{2C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2C^4H^2O^8}_{\text{Éther éthyl-oxalique.}} + 2H^2O^2$$

$$\underbrace{C^2H^2(H^2O^2)}_{\text{Alcool méthylique.}} + \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{(C^2H^2)(C^4H^4)C^4H^2O^8}_{\text{Éther méthyléthyl-oxalique.}} + 2H^2O^2$$

L'éther ainsi formé est neutre.

3. Les acides tribasiques, tels que l'acide phosphorique, peuvent former trois sortes d'éthers. Ils peuvent se combiner :

1° A une molécule d'alcool avec élimination d'une molécule d'eau, pour former un éther acide qui est en même temps acide bibasique et peut comme tel former des sels acides et des sels neutres :

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)+PH^3O^8=C^4H^4(PH^3O^8)}_{\text{Acide mono-éthylphosphorique.}}+H^2O^2 \text{ - Éthylphosphates} \left\{ \begin{array}{l} \text{acides : } C^4H^4(PH^2MO^8) \\ \text{neutres : } C^4H^4(PHM^2O^8); \end{array} \right.$$

2° A deux molécules d'alcool avec élimination de deux molécules d'eau pour former un éther acide qui est en même temps acide monobasique :

$$2C^4H^4(H^2O^2)+PH^3O^8=\underbrace{(C^4H^4)^2PH^3O^8}_{\text{Ac. diéthyl-phosphorique.}}+2H^2O^2. \text{ - Diéthylphosphates : } (C^4H^4)^2PH^2MO^8;$$

3° Enfin, à trois molécules d'alcool avec élimination de trois molécules d'eau ; l'éther ainsi formé est neutre :

$$3C^4H^4(H^2O^2)+PH^3O^8=\underbrace{(C^4H^4)^3PH^3O^8}_{\text{Éther éthyl-phosphorique neutre.}}+3H^2O^2.$$

4. Les acides tétrabasiques, pentabasiques, hexabasiques peuvent former également quatre, cinq, six composés, mais ces acides à atomicité élevée sont loin de présenter la même régularité dans leurs combinaisons ; les termes successifs ne sont jamais tous connus ; on ne connaît généralement dans ce cas que l'éther saturé.

II. *Alcools diatomiques.*

1. Un alcool diatomique, le glycol par exemple, se combinera avec un acide monobasique en deux proportions :

1° A une molécule d'acide avec élimination d'une molécule d'eau ; l'éther qui en résulte possédera encore une atomicité alcoolique et sera un éther alcool :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}}+\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}=\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol monoacétique.}}+H^2O^2.$$

2° A deux molécules, identiques ou différentes, d'un acide monobasique avec élimination de deux molécules d'eau :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}}+\underbrace{2C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}=\underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)^2}_{\text{Glycol diacétique.}}+2H^2O^2.$$

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}}+\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}+\underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}=\underbrace{C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol acéto-chlorhydrique.}}+2H^2O^2.$$

2. Il pourra également contracter avec un acide bibasique deux combinaisons : la première avec élimination d'une seule molécule d'eau : l'éther ainsi formé sera à la fois un acide monobasique et un alcool monoatomique ; la seconde avec élimination de deux molécules d'eau : ce sera un éther neutre :

1° $C^4H^2(H^2O^2)^2 + S^2H^2O^8 - H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$.

Glycol. — Acide sulfurique. — Acide glycol-sulfurique.

$C^4H^2(H^2O^2)^2 + C^8H^6O^8 - H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)(C^8H^6O^8)$.

Glycol. — Acide succinique. — Acide glycol-succinique.

2° $C^4H^2(H^2O^2)^2 + S^2H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^4H^2(S^2H^2O^8)$.

Glycol. — Acide sulfurique. — Glycol sulfurique.

$C^4H^2(H^2O^2)^2 + C^8H^6O^8 - 2H^2O^2 = C^4H^2(C^8H^6O^8)$.

Glycol. — Acide succinique. — Glycol succinique.

On ne connaît pas d'éthers formés par les glycols avec des acides de basicité plus élevée.

III. *Alcools triatomiques.*

1. Les alcools triatomiques formeront avec les acides monobasiques trois séries de composés, savoir :

1° Avec une molécule d'acide, un éther dialcoolique, tel que la monochlorhydrine ou la monoacétine de la glycérine :

$$C^6H^2(H^2O^2)^2(HCl) \quad \text{ou} \quad C^6H^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^4);$$

2° Avec deux molécules du même acide ou d'acides différents, un éther monoalcoolique; telles sont la dichlorhydrine, la diacétine, l'acétochlorhydrine de la glycérine, dont les formules sont respectivement

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)^2 — C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)^2 — C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^4H^4O^4);$$

3° Enfin, avec trois molécules d'acide, un éther neutre : les acides pouvant être identiques ou différents; telles sont : la triacétine $C^6H^2(C^4H^4O^4)^3$, l'acéto-dichlorhydrine $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)^2$, l'acéto-chlorhydro-bromhydrine $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)HBr)$, etc.

Le nombre de molécules d'eau éliminées est toujours égal au nombre des acides entrés en combinaison.

2. Les combinaisons de la glycérine avec les acides polybasiques sont loin de présenter le même caractère de netteté. Lorsque cet alcool triatomique forme un ou plusieurs éthers avec un acide polybasique, celui-ci ne se substitue pas à un nombre de molécules d'eau proportionnel à sa basicité; une seule de ses atomicités est satisfaite par l'éthérification, les autres ne le sont que par combinaison avec des bases, ou du moins c'est ce qui paraît résulter de l'analyse des combinaisons salines formées par ces éthers acides, car les éthers eux-mêmes ne jouissent pas de caractères bien nets. Ainsi, l'acide sulfurique forme les acides : monosulfoglycérique monobasique et dialcoolique, disulfoglycérique bibasique et monoalcoolique, trisulfoglycérique tribasique. Il en est de même de l'acide phosphorique, qui forme l'acide monophosphoglycérique,

dialcoolique et bibasique ; on ne connaît pas d'éther phosphorique de la glycérine qui soit obtenu par substitution d'une molécule d'acide phosphorique tribasique aux trois molécules d'eau alcoolique de la glycérine.

IV. *Alcools polyatomiques.*

Enfin, la théorie permet de prévoir avec les alcools tétratomiques, pentatomiques, hexatomiques, un nombre de séries de composés égal à leur atomicité : les règles qui les régissent sont les mêmes que celles que nous venons de voir à propos des alcools polyatomiques ; mais à mesure que l'atomicité augmente, les termes de chaque série se succèdent moins régulièrement, et l'on observe principalement la formation des dérivés inférieurs et supérieurs d'éthérification, les termes intermédiaires étant très difficiles à isoler.

V. La même théorie s'applique aux alcools à fonctions complexes, alcools-acides, alcools-éthers, etc...

1. Soit un acide alcool diatomique, monoalcoolique et monobasique, l'acide lactique par exemple; il formera avec un alcool monoatomique trois sortes d'éther :

1° Un éther formé aux dépens de la fonction alcoolique, qui sera en même temps acide monobasique :

$$\underbrace{C^6H^4(H^2O^2)O^4}_{\text{Acide lactique.}} + \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} = \underbrace{C^6H^4(C^4H^4[H^2O^2])O^4}_{\text{Acide éthyllactique.}} + H^2O^2.$$

Ce sera l'acide éthyllactique qui donnera des éthyllactates ayant pour formule $C^6H^5M(C^4H^6O^2)O^4$;

2° Un éther formé aux dépens de la fonction acide, qui sera en même temps alcool monoatomique : ce sera l'éther éthyllactique :

$$\underbrace{C^6H^4(H^2O^2)O^4}_{\text{Acide lactique.}} + \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{C^4H^4(C^6H^4[H^2O^2]O^4)}_{\text{Éther ethyllactique.}} + H^2O^2$$

3° Un éther neutre, saturé, formé aux dépens des deux fonctions de l'acide alcool; ce sera l'éther éthylique de l'acide éthylactique :

$$\underbrace{C^6H^4(H^2O^2)O^4}_{\text{Acide lactique.}} + \underbrace{2(C^4H^4(H^2O^2))}_{\text{Alcool éthylique.}} = \underbrace{C^4H^4(C^6H^4(C^4H^6O^2)O^4)}_{\text{Lactate diéthylique ou éther éthylique de l'acide éthyllactique.}} + 2H^2O^2.$$

Il existe des composés correspondants formés avec les acides :

1° L'eau alcoolique peut être remplacée par une quantité équivalente d'un acide monoatomique; on aura ainsi, par exemple, l'acide lacto-butyrique analogue à l'éther éthylique formé dans le premier cas :

$$\underbrace{C^6H^4(H^2O^2)O^4}_{\text{Acide lactique.}} + \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} = \underbrace{C^6H^4(C^8H^8O^4)O^4}_{\text{Acide lacto-butyrique.}} + H^2O^2.$$

2° Cet acide ayant encore une atomicité à satisfaire, peut se combiner avec

une molécule d'un alcool monoatomique, tel que l'alcool éthylique, pour former un éther neutre, saturé, analogue à l'éther éthylique de l'acide éthyllactique ; tel sera l'éther éthylique de l'acide lacto-butyrique :

$$\underbrace{C^6H^4(C^8H^8O^4)O^4}_{\text{Acide lacto-butyrique.}} + \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} = \underbrace{C^4H^4[C^6H^4(C^8H^8O^4)O^4]}_{\text{Ether éthyl-lactobutyrique.}} + H^2O^2.$$

La complication de pareils composés va en croissant à mesure que le nombre des fonctions superposées augmente.

2. Soit un acide triatomique, l'acide phosphoreux ou l'acide malique, qui soit monoalcoolique et bibasique :

Il pourra former cinq éthers, savoir : 1° un acide monoéthylique monobasique et monoalcoolique, formé aux dépens d'une des fonctions acides ; 2° un acide monoéthylique bibasique formé aux dépens de la fonction alcoolique ; 3° un acide diéthylique monobasique formé aux dépens de la fonction alcoolique et d'une des fonctions acides ; 4° un éther diéthylique monoalcoolique formé aux dépens des deux fonctions acides ; 5° un éther triéthylique dans lequel la fonction alcoolique et les deux fonctions acides sont satisfaites.

3. Un acide triatomique qui serait monobasique et dialcoolique comme l'acide glycérique, peut théoriquement former aussi cinq sortes d'éthers, dont on peut prévoir la formation par des considérations analogues.

VI. Les phénols, quant à la théorie de leurs combinaisons éthérées, sont assimilables aux alcools.

VII. Ce que nous venons de dire des alcools primaires s'applique également bien aux alcools secondaires et tertiaires ; bien que les phénomènes qui accompagnent leur éthérification soient différents, la théorie de la constitution de leurs éthers est la même.

On nomme les éthers neutres des alcools monoatomiques, en faisant suivre le mot *éther* du nom de l'acide dont le corps contient les éléments, précédé lui-même d'une racine indiquant l'alcool dont il dérive : soient par exemple les éthers éthylchlorhydrique et éthylacétique, dérivés des acides chlorhydrique et acétique, et de l'alcool éthylique. Les éthers acides formés par les acides bibasiques se désignent en faisant suivre le mot *acide* d'un nom composé formé du nom de l'acide, précédé lui-même du nom du radical de l'alcool ; ainsi l'on dit acide éthylsulfurique, acide éthyloxalique. Quand l'acide est tri ou tétrabasique, on fait précéder le radical de l'alcool des particules *mono*, *di*, *tri*, etc. ; ainsi l'on dira : acide diéthylphosphorique, acide monoéthylphosphorique. Lorsque plusieurs radicaux différents entrent dans un éther, on les indique par leur racine ; ainsi l'on dira : acide éthylamylphosphorique. Pour les éthers neutres, la nomenclature est la même que plus haut ; s'il y a plusieurs radicaux, on les énonce successivement ; ex. : éther éthylphosphorique, éther éthyldiamylphosphorique.

Dans le cas des alcools polyatomiques, on fait suivre le nom de cet alcool de

celui de l'acide, en faisant précéder ce dernier des particules *mono, di, tri, tétra,* etc., pour indiquer le degré de substitution; ex. : glycol monoacétique, glycérine triacétique, érythrite tétracétique, etc.... Dans le cas particulier du glycol et de la glycérine, on adopte quelquefois une autre règle : on remplace dans le nom de l'acide la terminaison *ique* par la terminaison et *ine,* l'on fait suivre ce nom du nom de l'alcool; ex. : monoacétine du glycol; diacétine du glycol, de la glycérine; triacétine, acéto-chlorhydro-bromhydrine de la glycérine.

Nous avons représenté les éthers par la substitution des éléments d'un acide à ceux de l'eau dans la formule d'un alcool. Cette représentation est l'expression des résultats expérimentaux de l'éthérification directe. Mais elle peut aussi être mise sous une autre forme en abordant la question à d'autres points de vue. Nous exposerons deux de ces systèmes : le premier parce qu'il a fait époque dans la science, et que, modifié et transformé conformément aux théories atomiques, il a donné naissance au second; le second parce qu'il est adopté actuellement par un très-grand nombre de chimistes. Nous voulons parler de la théorie des *types* et de la théorie unitaire ou *atomique.*

THÉORIE DES TYPES DE LAURENT ET GERHARDT.

I. Dans la théorie des *types*[1], les éthers mixtes sont rapportés au *type eau* $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$. Les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux radicaux d'alcools identiques ou différents :

Éther éthylique proprement dit . . . . . $O\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$

Éther méthyléthylique . . . . $O\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right.$

Si l'un des alcools est diatomique, triatomique, polyatomique, l'éther dérive de une, deux, trois, n, molécules d'eau condensées, c'est-à-dire d'un nombre de molécules d'eau égal à son atomicité :

Soit le glycol; ses éthers dérivent d'une molécule double $O^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right.$

Glycol monoéthylique . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)''\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$

Glycol diéthylique . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$

le radical diatomique C^2H^4 remplaçant H^2.

Soit la glycérine; ses éthers dérivent d'une molécule triple $O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right.$, où le radical trivalent $(C^3H^5)'''$ remplace H^3 :

1. $C=12$, $H=1$, $O=16$.

Glycérine monoéthylique. . . . . . . $O^3 \begin{cases} (C^3H^5)''' \\ C^2H^5 \\ H^2 \end{cases}$

— diéthylique. . . . . $O^3 \begin{cases} (C^3H^5)''' \\ (C^2H^5)^2 \\ H \end{cases}$

— triéthylique. . . . . $O^3 \begin{cases} (C^3H^5)''' \\ (C^2H^5)^3 \end{cases}$

II. Dans les éthers composés, deux cas sont à considérer : ou l'acide est un oxacide, ou bien il est un hydracide.

1° Dans le premier cas, les éthers composés sont encore rapportés au *type eau*, $O \begin{cases} H \\ H \end{cases}$. Un des atomes d'hydrogène y est remplacé par un radical d'alcool, l'autre par un radical d'acide : ils sont donc assimilables aux sels, dont la composition ne diffère qu'en ce que le radical alcoolique est remplacé par un métal.

Acétate de soude. . . . . $O \begin{cases} C^2H^3O \\ Na \end{cases}$

Acétate d'éthyle ou éther éthylacétique. $O \begin{cases} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{cases}$

Lorsque l'acide est diatomique, triatomique...., etc., on rapporte l'éther au type *eau*, doublé, triplé.... multiplié par le degré d'atomicité de l'acide : le radical de l'alcool remplaçant un nombre d'atomes d'hydrogène égal à 1 ou à 2 si l'acide est bibasique, à 1, 2 ou 3 si l'acide est tribasique...., etc...

Exemples :

Acide éthylsulfurique. . . . . $O^2 \begin{cases} C^2H^5 \\ H \\ (SO^2)'' \end{cases}$

Éther sulfurique neutre.. . . . . . . $O^2 \begin{cases} (C^2H^5)^2 \\ (SO^2)'' \end{cases}$

Acide monoéthylphosphorique.. . . . $O^3 \begin{cases} C^2H^5 \\ H^2 \\ (PO)''' \end{cases}$

— diéthylphosphorique. . . . . . $O^3 \begin{cases} (C^2H^5)^2 \\ H \\ (PO)''' \end{cases}$

Éther éthylphosphorique. . . . . . . $O^3 \begin{cases} (C^2H^5)^3 \\ (PO)''' \end{cases}$

Si l'alcool et l'acide sont tous deux polyatomiques, la même règle s'applique, les radicaux alcooliques ou acides se substituant à un nombre d'atomes d'hydrogène proportionnel à leur atomicité :

Exemples :

Glycol diacétique. . . . . $O^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2H^3O)'^2 \\ (C^2H^4)'' \end{matrix} \right.$

Glycol sulfurique. . . . . $O^2 \left\{ \begin{matrix} (SO^2)'' \\ (C^2H^4)'' \end{matrix} \right.$

Glycérine triacétique. . . . . $O^3 \left\{ \begin{matrix} (C^2H^3O)'^3 \\ (C^3H^5)''' \end{matrix} \right.$

2° Les éthers à hydracides sont rapportés au type *acide chlorhydrique* Cl.H. Un radical d'alcool se substitue à un radical d'hydrogène :

Éther chlorhydrique. . . . . $Cl.C^2H^5$
Éther bromhydrique. . . . . $Br.C^2H^5$

Ici encore, lorsque l'alcool est polyatomique, l'éther dérive de 2, 3, *n*, molécules d'eau et les radicaux remplacent un nombre de H proportionnel à leur atomicité.

Glycol dichlorhydrique. . . . . $Cl^2.(C^2H^4)''$
Glycérine tribromhydrique. . . . . . $Br^3.(C^3H^5)'''$

THÉORIE UNITAIRE OU ATOMIQUE.

§ I. — Éthers mixtes.

Dans cette théorie[1], on envisage les éthers mixtes comme des oxydes de radicaux alcooliques. Ils proviennent de la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène typique que ces alcools renferment. Un alcool monoatomique subira une fois, un alcool diatomique deux fois, un alcool triatomique trois fois cette substitution, et l'on aura dans le premier cas un seul composé, dans le second cas deux, dans le troisième cas trois, etc... s'il s'agit de leur union avec un autre alcool monoatomique; les radicaux d'alcool peuvent être identiques ou différents.

Exemples :

Éther éthylique. . . . . $C^2H^5.C^2H^5O = (C^2H^5)^2O$
Éther méthyléthylique. . . . . $CH^3.C^2H^5O$
Glycol monoéthylique, ... $C^2H^5(C^2H^5)O^2$
Glycol diéthylique. . . . . $C^2H^4(C^2H^5)^2O^2$
Glycérine triéthylique. . . . . $C^3H^5(C^2H^5)^3O^3$

Lorsque le radical qu'ils renferment est le même, on les nomme oxydes de ce radical; tel est l'éther éthylique proprement dit qu'on nomme *oxyde d'éthyle;* si les radicaux sont différents, on énonce à la suite l'un de l'autre les deux

1. C = 12, H = 1, O = 16.

radicaux qu'ils renferment ; ainsi on dira *oxyde méthyléthylique*. Dans le cas des alcools polyatomiques, on suit la même règle que celle que nous avons énoncée à propos de la théorie des équivalents.

Si plusieurs alcools polyatomiques se combinent entre eux, chaque radical remplace un nombre d'atomes d'hydrogène égal à son degré d'atomicité :

Éther glycérylique. . . . . $C^3H^5(C^3H^5)'''O^3$.

§ II. — Éthers composés.

Les éthers composés résultent de la substitution d'un métalloïde halogène ou d'un radical acide oxygéné à l'oxhydrile des alcools.

1. Soit un alcool monoatomique.

1. Il se combinera à une seule molécule d'acide monobasique avec élimination d'une molécule d'eau pour former un éther neutre :

$$\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + HCl = \underbrace{C^2H^5.Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + H^2O$$

$$\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^5.C^2H^3O^2}_{\text{Éther acétique.}} + H^2O$$

2. Si l'acide est bibasique, il faudra deux molécules d'alcool monoatomique pour former un éther neutre par substitution d'un seul radical oxygéné à deux oxhydriles ; si l'acide est tribasique, il en faudra trois..., etc., les alcools pouvant être identiques ou différents :

$$2\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{SH^2O^4}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{(C^2H^5)^2SO^4}_{\text{Sulfate neutre d'éthyle.}} + 2H^2O$$

$$3\underbrace{C^2H^5.OH}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{PH^3O^4}_{\text{Acide phosphorique.}} = \underbrace{(C^2H^5)^3PO^4}_{\text{Phosphate neutre d'éthyle.}} + 3H^2O$$

Outre un composé neutre, l'acide bibasique pourra former un éther acide monobasique par son union avec une seule molécule d'alcool, et l'acide tribasique pourra former deux éthers acides : l'un acide bibasique par sa combinaison avec une seule molécule d'alcool, l'autre acide monobasique par sa combinaison avec deux molécules d'alcool, si cet alcool est monoatomique.

Les éthers à oxacides peuvent encore être envisagés autrement et assimilés à de véritables sels, qui se formeraient par substitution de radicaux d'alcool à l'hydrogène typique que les acides renferment.

1. Un acide monobasique formera une seule sorte d'éther :

Acétate d'éthyle. . . . . $C^2H^5(C^2H^3)O^2$.

2. Un acide bibasique en formera deux sortes :

Acide éthylsulfurique. . . . . $SH(C^2H^5)O^4$
Sulfate neutre d'éthyle.. . . . . $S(C^2H^5)^2O^4$.

Le premier sera aussi un acide monobasique susceptible de former des éthylsulfates ayant pour formule $SM(C^2H^5)O^4$.

3. Un acide tribasique en formera trois :

Acide monoéthylphosphorique. $PH^2(C^2H^5)O^4$ — Monoéthylphosphates { acides : $PHM(C^2H^5)O^4$; neutres : $PM^2(C^2H^5)O^4$ }
Acide diéthylphosphorique. . . $PH(C^2H^5)^2O^4$ — Diéthylphosphates. . . . . $PM(C^2H^5)^2O^4$
Phosphate neutre d'éthyle. . . $P(C^2H^5)^3O^4$

On voit que le premier éther est acide bibasique, le second acide monobasique, le troisième est neutre, de sorte que les radicaux d'alcools et les métaux remplacent de la même façon l'hydrogène de l'acide phosphorique PH^3O^4.

II. Si l'alcool est diatomique, il peut, en se combinant à un acide monobasique, donner naissance à deux séries d'éthers selon qu'un métalloïde halogène ou un radical acide oxygéné y remplace un ou deux oxhydriles; ainsi l'on aura les deux chlorhydrines du glycol :

$C^2H^4.OH.Cl$ (Monochlorhydrine du glycol.) et $C^2H^4.Cl^2$ (Dichlorhydrine du glycol.)

ou les deux acétines

$C^2H^4.OH.C^2H^3O^2$ (Monoacétine du glycol.) et $C^2H^4(C^2H^3O^2)^2$ (Diacétine du glycol.)

On peut avoir des éthers mixtes à deux radicaux d'acides différents.

$C^2H^4.Cl.C^2H^3O^2$ (Acéto-chlorhydrine du glycol.) et $C^2H^4.C^2H^3O^2.C^4H^7O^2$ (Acéto-butyrine du glycol.)

L'acide est-il bibasique, il peut théoriquement donner une sorte de glycol acide provenant de l'élimination d'un seul oxhydrile et comparable à l'acide éthylsulfurique, et un véritable éther neutre provenant de la substitution d'un radical acide bibasique aux deux oxhydriles du glycol.

III. Les alcools triatomiques formeront avec les acides monoatomiques trois séries d'éthers neutres dont la génération aura lieu par la combinaison d'une molécule de glycérine à 1, 2, 3 molécules d'acide, avec élimination de 1, 2, 3 molécules d'eau, suivant l'équation générale qui donne naissance aux éthers, et par suite d'un échange entre l'oxhydrile et les métalloïdes halogènes ou

les radicaux acides oxygénés, échange identique à celui qui s'effectue chez les alcools diatomiques.

Soit la glycérine $C^3H^5(OH)^3$, elle formera avec les acides monoatomiques les composés suivants :

$C^3H^5(OH)^2(Cl)$ —	$C^3H^5(OH)(Cl)^2$ —	$C^3H^5(Cl)^3$
Monochlorhydrine.	Dichlorhydrine.	Trichlorhydrine.
$C^3H^5(OH)^2C^2H^3O^2$ —	$C^3H^5(OH)(C^2H^3O^2)^2$ —	$C^3H^5(C^2H^3O^2)^3$
Monoacétine.	Diacétine.	Triacétine.
$C^3H^5(Cl)^2(C^2H^3O^2)$	$C^3H^5(C^2H^3O^2)(C^4H^7O^2)^2$	$C^3H^5.(Cl)(Br).(I)$
Acéto-dichlorhydrine.	Acéto-dibutyrine.	Chlorhydro-bromhydro-iodhydrine.

La formation des éthers de la glycérine peut encore être considérée à un autre point de vue. Si on l'envisage comme formée par un radical $(C^3H^5)'''$ trivalent saturé par trois oxhydriles $(OH)'^3$, en perdant successivement 1, 2, 3 de ces oxhydriles elle fournira les résidus :

$$\begin{array}{ll} [(C^3H^5)'''(OH)'^2] & \text{monoatomique} \\ [(C^3H^5)'''(OH)'] & \text{diatomique} \\ (C^3H^5)''' & \text{triatomique.} \end{array}$$

Chacun de ces résidus peut se substituer à l'hydrogène typique des acides pour former des éthers : le remplacement s'effectue aux dépens de 1 molécule d'acide pour le premier, de 2 pour le second, de 3 pour le troisième, en donnant respectivement naissance à des éthers renfermant 1, 2, 3 radicaux d'acide. Soient les trois acétines :

$$(C^3H^5)'''(OH)'^3 + C^2H^4O^2 = (C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ C^2H^3O^2 + H^2O \end{array} \right.$$

$$(C^3H^5)'''(OH)'^3 + 2C^2H^4O^2 = (C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \quad + 2H^2O \\ OH \end{array} \right.$$

$$(C^3H^5)'''(OH)'^3 + 3C^2H^4O^2 = (C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \quad + 3H^2O \\ C^2H^3O^2 \end{array} \right.$$

et les trois chlorhydrines :

$$(C^3H^5)'''(OH)'^3 + HCl = (C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH + H^2O \\ Cl \end{array} \right.$$

$$(C^3H^5)'''(OH)'^3 + 2HCl = (C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl + 2H^2O \\ OH \end{array} \right.$$

$$(C^3H^5)'''(OH)'^3 + 3HCl = (C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl + 3H^2O \\ Cl \end{array} \right.$$

Cette théorie s'applique particulièrement aux éthers que forme la glycérine avec les acides polybasiques, combinaisons dans lesquelles il ne s'effectue pas toujours une élimination d'eau proportionnelle à la basicité de l'acide.

Il peut arriver en effet que le groupe monoatomique $[(C^3H^5)'''(OH)'^2]'$ se substitue à un atome d'hydrogène d'un acide bibasique tel que l'acide sulfurique ou d'un acide tribasique tel que l'acide phosphorique; le composé résultant se forme avec élimination d'une seule molécule d'eau et possède les propriétés d'un acide monobasique, tel est le cas de l'acide sulfoglycérique, ou d'un acide bibasique comme l'acide phosphoglycérique. Les formules suivantes rendent compte de ces réactions :

Acide sulfurique : SH^2O^4
Acide sulfoglycérique :

$SH[(C^3H^5)'''(OH)'^2]'O^4$—Sulfoglycérates. : $SM[(C^3H^5)'''(OH)'^2]O'$

Acide phosphorique : PH^3O^4
Acide phosphoglycérique : $PH^2[(C^3H^5)'''(OH)'^2]'O^4$
Phosphoglycérates : Acides. $PHM[(C^3H^5)'''(OH)'^2]'O^4$
Neutres. $PM^2[(C^3H^5)'''(OH)'^2]'O^4$.

Si c'est le groupement diatomique $[(C^3H^5)'''(OH)']''$ qui remplace deux atomes d'hydrogène, la réaction a lieu entre la glycérine et l'acide avec élimination de deux molécules d'eau ; si l'acide est bibasique, l'éther formé est neutre, mais possède encore une atomicité alcoolique : tel est le cas de la succinine de la glycérine :

Acide succinique : $C^4H^6O^4$
Succinine : $C^4H^4[(C^3H^5)'''(OH)']''O^4$.

Si c'était un acide tribasique, l'éther qui prendrait naissance serait encore acide monobasique, mais on ne connaît pas de composé de ce genre.

Enfin, si c'est le groupement triatomique $(C^3H^5)'''$ qui se substitue à 3 atomes d'hydrogène, la réaction a lieu entre une molécule de glycérine et une molécule d'un acide tribasique avec élimination de trois molécules d'eau : tel est le cas de la citrine de la glycérine formée aux dépens de l'acide citrique tribasique et monoalcoolique; mais on connaît peu de composés provenant de générateurs aussi élevés en atomicité, et l'exemple choisi s'applique plutôt aux alcools à fonction complexe.

Les éthers sont donc assimilés à de véritables sels où des radicaux alcooliques remplacent des métaux. On suit pour leur appellation la même règle que pour les composés salins, en mettant à la place du métal le nom du radical de l'alcool ; ainsi l'on dira : *chlorure d'éthyle, acétate d'éthyle, phosphate mono, di, tri-éthylique, phosphate neutre d'éthyle.* Pour ce qui est des éthers formés par les alcools polyatomiques, on suit les mêmes règles que celles qui ont été données à propos de la théorie des équivalents.

§ III. Ethers des acides-alcools et des acides ou alcools à fonctions complexes.

Dès 1859, Würtz distingua dans les acides polyatomiques les deux notions d'atomicité et de basicité; il démontra que l'acide phosphoreux, puis plus tard que l'acide glycérique et l'acide lactique, renferment un certain nombre d'atomes d'hydrogène qui se comportent différemment dans leurs substitutions. Les uns, appelés *typiques*, ne peuvent être remplacés que par des radicaux d'alcools ou des radicaux acides oxygénés; les autres, appelés *basiques*, peuvent l'être par des radicaux d'alcool et par des métaux. C'est ce que nous avons exprimé plus haut sous une autre forme en disant que ces acides possédaient une fonction alcoolique et une fonction acide.

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des acides dont la basicité était égale à l'atomicité, c'est-à-dire dont les atomes d'hydrogène étaient à la fois typiques et basiques. Examinons quelques exemples de cas contraires.

1. Un acide diatomique monoalcoolique et monobasique tel que l'acide lactique fournira trois éthers différents. Les deux premiers renfermeront le radical alcoolique une seule fois: l'un à la place de l'hydrogène *alcoolique* ou *typique*, l'éther sera acide monobasique; l'autre à la place de l'hydrogène basique, l'éther sera monoalcoolique et facilement décomposable par les alcalis en alcool et acide lactique. Le troisième renfermera deux groupes alcooliques, l'un à la place de l'hydrogène basique, l'autre à la place de l'hydrogène typique, et se dédoublera sous l'influence des alcalis en donnant de l'alcool et un acide lactique substitué.

Enfin on connaît des composés dans lesquels l'hydrogène basique est remplacé par un radical d'alcool et l'hydrogène typique par un radical acide oxygéné, comme par exemple l'éther éthylique de l'acide lactobutyrique: corps qui a pris naissance aux dépens des deux fonctions de l'acide alcool.

2. Un acide triatomique monoalcoolique et bibasique tel que l'acide phosphoreux ou l'acide malique formera cinq éthers :

1° Un éther acide bibasique par substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène typique;

2° Un éther acide monobasique et monoalcoolique par substitution d'un radical alcoolique à un des hydrogènes basiques;

3° Un éther acide monobasique renfermant deux radicaux alcooliques, l'un à la place de l'hydrogène typique, l'autre à la place d'un des hydrogènes basiques;

4° Un éther neutre monoalcoolique renfermant deux radicaux alcooliques substitués aux deux hydrogènes basiques;

5° Un éther neutre dont les trois atomes d'hydrogène sont remplacés par trois radicaux d'alcool.

3. Un acide triatomique monobasique et dialcoolique tel que l'acide glycé-

rique formerait de même cinq sortes d'éthers dont on peut prévoir l'existence par des considérations analogues.

Il en serait de même pour des acides alcools à atomicité plus élevée.

§ IV. Éthers des phénols.

La même théorie s'applique aux phénols, qu'ils soient monoatomiques ou polyatomiques, qu'ils possèdent une fonction phénolique simple ou plusieurs fonctions superposées.

§ V.

Elle s'applique également aux alcools et phénols secondaires ou tertiaires, bien que la marche générale du phénomène de l'éthérification soit différente dans ce groupe de corps.

CHAPITRE III

FORMATION ET PRÉPARATION DES ÉTHERS

§ 1

ÉTHERS MIXTES

Modes de formation. — Ces éthers prennent naissance par double décomposition, ou par un enchaînement de réactions plus ou moins complexes qu'on peut envisager comme une série de doubles décompositions.

1. On fait réagir les acides sulfurique, phosphorique, arsénique, perchlorique, fluoborique, sur un alcool à la pression ordinaire et à la température de 140°. L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique étant la mieux connue, nous la prendrons pour exemple. La réaction se passe en deux phases.

1° Une molécule d'alcool réagit sur une molécule d'acide sulfurique pour former de l'acide éthylsulfurique,

$$C^4H^4(H^2O^2) + S^2H^2O^8 = C^4H^4(S^2H^2O^8) + H^2O^2 ;$$

2° Une deuxième molécule d'alcool réagit sur l'acide éthylsulfurique pour former de l'éther ordinaire et régénérer de l'acide sulfurique,

$$C^4H^4(S^2H^2O^8) + C^4H^4(H^2O^2) = C^4H^4(C^4H^6O^2) + S^2H^2O^8$$

(Williamson).

L'acide sulfurique peut alors recommencer indéfiniment le même cycle de réactions; théoriquement du moins, car la production d'eau finit par atteindre une proportion telle que la réaction est limitée par l'action inverse, c'est-à-dire par la décomposition de l'acide sulfovinique en alcool et acide sous l'influence de cette eau (Berthelot).

Ce phénomène de double décomposition a été vérifié directement, car lorsqu'on chauffe de l'éther sulfurique neutre avec de l'eau et de l'alcool, il se produit d'abord de l'acide sulfovinique, puis il distille de l'éther; l'action commence à 100° et se termine rapidement à 140°-145°, température la plus favorable à la production de l'éther (Erlenmeyer).

En faisant réagir l'acide sulfurique sur un mélange de deux alcools on obtient l'éther mixte; avec les alcools méthylique et éthylique on obtient l'éther mixte méthyléthylique :

$$C^2H^2(H^2O^2) + C^4H^4(H^2O^2) + 2S^2H^2O^8 = C^2H^2(S^2H^2O^8) + C^4H^4(S^2H^2O^8) + 2H^2O^2$$
$$C^2H^2(S^2H^2O^8) + C^4H^4(S^2H^2O^8) + C^2H^2(H^2O^2) + C^4H^4(H^2O^2) = 2C^2H^2(C^4H^6O^2) + 2S^2H^2O^8.$$

Des considérations analogues expliqueraient l'action des autres acides que nous avons cités.

Il faut ajouter que cette réaction ne s'applique réellement qu'aux quatre premiers termes des alcools monoatomiques saturés, et qu'à partir de l'alcool amylique, comme elle ne donne plus lieu qu'à la formation de carbures $C^{2n}H^{2n}$, il faut alors employer un autre procédé.

II. En chauffant sous pression, à la température de 200°-240°, avec un très grand excès d'alcool : soit les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, soit la plupart des chlorures métalliques anhydres, quelques chlorures métalliques hydratés, certains bromures et iodures métalliques, on obtient, avec une petite quantité des éthers haloïdes correspondants, une assez grande quantité d'éther proprement dit, sans que le sel soit décomposé. Il faut rapprocher de cette action celle de la plupart des sulfates, qui, dans les mêmes conditions, donnent seulement l'éther proprement dit correspondant à l'alcool employé, quelques-uns demeurant inaltérés, quelques-uns se décomposant d'une manière permanente (Alvaro Reynoso. — Berthelot).

Il faut supposer que l'acide, qu'il soit libre ou qu'il provienne de la décomposition temporaire du sel, forme avec l'alcool un éther neutre ou acide, lequel, réagissant sur de nouvel alcool, donne naissance à un éther proprement dit et met de nouveau en liberté l'acide qui redevient libre ou rentre en combinaison avec la base. Il se forme ainsi une suite d'échanges semblables à ceux que nous avons exposés à propos de la théorie de l'éthérification donnée par Williamson et dont les formules suivantes font saisir le mécanisme :

$$1^\circ \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4(H^2O^2) + HCl = C^4H^4(HCl) + H^2O^2 \\ C^4H^4(HCl) + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + HCl \end{array} \right.$$

$$2^\circ \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4(H^2O^2) + S^2H^2O^8 = C^4H^4(S^2H^2O^8) + H^2O^2 \\ C^4H^4(S^2H^2O^8) + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + S^2H^2O^8. \end{array} \right.$$

La réaction du chlorure de zinc sur un alcool à chaud est appliquée spécialement à la préparation des éthers proprement dits des alcools qui forment à partir de l'alcool amylique les derniers termes de la série des alcools monoatomiques saturés de la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

La mise en liberté momentanée d'un acide semble démontrée par les expériences de Berthelot relatives à l'influence qu'exercent les chlorures métalliques sur l'éthérification d'un acide organique : ils accélèrent l'éthérification d'autant plus que le chlorure est plus facilement décomposable soit par l'eau, soit par l'acide, sans modifier la valeur de la limite ; ils jouent donc un rôle analogue à celui des acides auxiliaires.

Les chlorures, bromures, iodures des radicaux alcooliques chauffés à 180°-200°, en vases clos, avec un grand excès d'alcool, donnent aussi naissance à une petite quantité d'un éther mixte ou d'un éther proprement dit, suivant que l'alcool employé est différent de celui qui entre dans leur composition ou identique avec lui. Il s'opère soit un double échange analogue à celui dont nous avons montré plus haut des exemples,

$$C^4H^4(HI) + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + HI$$
$$C^4H^4(HI) + C^{10}H^{12}O^2 = C^4H^4(C^{10}H^{12}O^2) + HI$$

soit, ce qui revient au même, un déplacement d'un métalloïde halogène par un radical d'alcool,

$$C^4H^5.I + C^4H^5.HO^2 = (C^4H^5)^2O^2 + HI$$
$$C^4H^5.I + C^{10}H^{11}.HO^2 = (C^4H^5)(C^{10}H^{11})O^2 + HI$$

(Friedel et Crafts).

L'action de l'acide sulfovinique sur l'alcool à 140°-145°, action qui donne naissance à l'éther, peut aussi se rapprocher de l'action des éthers haloïdes (Erlenmeyer).

III. Un mode de double décomposition, pour ainsi dire palpable, consiste à faire réagir un alcoolate alcalin sur un éther iodhydrique.

Si les deux corps proviennent du même alcool, on obtient un éther proprement dit; s'ils proviennent de deux alcools différents, on obtient un éther mixte.

1° Soient l'éthylate de potassium et l'éther éthyliodhydrique,

$$C^4H^5KO^2 + C^4H^4(HI) = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KI ;$$

2° Soient l'éthylate de potassium et l'éther méthyliodhydrique,

$$C^4H^5KO^2 + C^2H^2(HI) = C^4H^4(C^2H^4O^2) + KI,$$

ou le méthylate de potassium et l'éther amyliodhydrique,

$$C^2H^3KO^2 + C^{10}H^{10}(HI) = C^2H^2(C^{10}H^{12}O^2) + KI.$$

On peut remplacer plus simplement, dans la plupart des cas, l'alcoolate alcalin par une solution saturée de potasse dans l'alcool correspondant,

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4(HI) + KHO^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + H^2O^2 + KI.$$

On peut substituer à l'éther chlorhydrique l'éther bromhydrique ou l'éther nitrique.

Les éthers formés par les acides organiques ne donnent pas lieu à une double décomposition semblable (Beilstein).

IV. Dans la réaction précédente, l'éther provient de deux molécules différentes. Certains oxydes placés dans certaines conditions peuvent donner naissance à un éther proprement dit, en vertu du doublement de la molécule d'un éther composé aux dépens d'elle-même.

1° Ainsi la potasse aqueuse chauffée pendant longtemps avec l'éther éthylbromhydrique, en vase clos, à 120°, fournit des traces d'éther éthylique (Berthelot) :

$$2C^4H^4(HBr) + 2KHO^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + H^2O^2 + 2KBr ;$$

2° L'oxyde de mercure agit de même à la température de 100° (Reynoso); l'oxyde d'argent humide est également employé (Wurtz) :

$$2C^4H^4(HBr) + 2HgO = C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2HgBr$$
$$2C^4H^4(HBr) + 2AgO = C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2AgBr ;$$

3° Les éthers azotiques, principalement ceux fournis par les alcools méthylique et éthylique, traités par la potasse solide, donnent lieu à une réaction analogue. Le phénomène est particulièrement net avec l'éther méthylazotique, dont la formation est facile à mettre en évidence, puisqu'il est gazeux à la température ordinaire (Berthelot)[1] :

$$2C^2H^2(AzO^5.HO) + 2KO = C^2H^2(C^2H^4O^2) + 2KO.AzO^5.$$

Modes de préparation. — Pour effectuer la préparation de notables quantités d'éthers mixtes on a recours aux procédés suivants :

1° On chauffe l'acide sulfurique concentré avec un alcool;

2° On chauffe le chlorure de zinc fondu avec un alcool;

3° On fait réagir un éther iodhydrique sur un alcoolate alcalin ou sur la potasse dissoute dans un alcool.

Les détails opératoires étant spéciaux à chaque éther, seront donnés à l'histoire particulière de chacun d'eux.

En fait d'éthers proprement dits, on n'a préparé que ceux des alcools primaires et ceux des alcools secondaires ; ceux des alcools tertiaires ne sont pas connus.

§ II

ÉTHERS COMPOSÉS

Les éthers composés prennent naissance dans un grand nombre de réactions. Mais celles-ci peuvent se ramener à un petit nombre de cas. Ce sont :

1° Action directe d'un acide libre sur un alcool libre.

On peut faire rentrer dans ce cas l'éthérification effectuée sous l'influence accélératrice d'un acide *auxiliaire*.

2° Action d'un acide naissant sur un alcool libre.

3° Action d'un acide sur un alcool, tous deux étant à l'état naissant.

4° Double décomposition entre un dérivé de l'alcool et un sel de l'acide que l'on veut éthérifier.

5° Procédés de préparation effectués par voie d'addition, les précédents étant des procédés de substitution.

Nous rangerons dans cette catégorie un grand nombre de réactions fort diverses.

§ I

ACTION D'UN ACIDE LIBRE SUR UN ALCOOL LIBRE

La formation des éthers par l'action directe d'un acide sur un alcool est caractérisée par trois phénomènes essentiels.

1° La combinaison s'opère d'une manière lente, progressive, avec une vitesse qui dépend des influences auxquelles le système est soumis.

1. Pour sel détails de l'expérience, voir éther méthyl-azotique.

2° Elle n'est jamais complète, quelle que soit la durée du contact.

3° La proportion d'éther neutre formé dans des conditions définies tend vers une limite fixe.

Mais la combinaison d'un acide et d'un alcool donne lieu à une élimination d'eau. Or cette eau tend à décomposer l'éther formé à chaque instant en régénérant l'acide et l'alcool, de sorte que les trois phénomènes qui caractérisent la combinaison de l'alcool et de l'acide caractérisent aussi la réaction antagoniste de l'eau sur l'éther, et peuvent réciproquement se formuler ainsi :

1° La décomposition d'un éther par l'eau s'opère d'une manière lente, progressive.

2° Cette décomposition n'est jamais complète.

3° La proportion d'éther décomposé tend vers une limite.

Ainsi, entre l'acide et l'alcool d'une part, l'éther neutre et l'eau d'autre part, il s'établit un état d'équilibre ; les deux premiers corps tendant à se combiner, et les deux derniers à effectuer une réaction inverse. De telle sorte que si l'on chauffe équivalents égaux soit d'alcool et d'acide, soit d'éther neutre et d'eau, on arrive fatalement à des systèmes équivalents où les corps primitifs, acide et alcool, et ceux qui résultent de la réaction, éther et eau, sont en équilibre stable, leurs proportions relatives demeurant invariables tant que les conditions de l'expérience ne changent pas.

Les phénomènes de l'éthérification directe ont été étudiés : pour les acides minéraux, par Berthelot et par Villiers ; pour les acides organiques primaires, par Berthelot et Péan de Saint-Gilles ; pour les alcools secondaires et tertiaires, ainsi que pour les phénols, par Mensckutkin.

Nous commencerons par exposer les travaux de Berthelot et de Péan de Saint-Gilles, parce que l'action des acides organiques primaires sur les alcools primaires ne donne lieu à aucune réaction accessoire et offre pour ainsi dire un exemple théorique de l'éthérification directe, tandis que les acides et les alcools secondaires, de même que les acides minéraux, donnent lieu à des réactions beaucoup plus complexes.

1. Éthérification des acides organiques et des alcools primaires. Travaux de Berthelot et de Péan de Saint-Gilles[1].

MÉTHODES EMPLOYÉES.

Les expériences consistent à introduire dans des vases scellés les substances que l'on fait réagir, et à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long.

Le produit final se compose de quatre corps : 1° l'éther neutre ; 2° l'eau mise en liberté ; 3° l'alcool libre ; 4° l'acide libre. Mais ces corps sont dans des rapports tels qu'il suffit de déterminer le poids d'un quelconque d'entre eux, à un

1. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Ann. de ch. et de ph.*, [3], t. LXV, p. 385 ; t. LXVI, p. 5-LXVIII, p. 225 ; [5], t. XIV, p. 437.
Berthelot, *Ann. de ch. et de ph.*, [3], t. LXVI, p. 110.

moment quelconque de l'expérience, pour en déduire tous les autres, connaissant le poids des matières primitives engagées. En effet, pour 1 molécule d'éther formé il disparaît 1 mol. d'acide et 1 mol. d'alcool, pendant qu'il se forme 1 mol. d'eau; réciproquement, pour 1 mol. d'éther saponifié il disparaît 1 mol. d'eau pendant qu'il se reforme 1 mol. d'acide et 1 mol. d'alcool. Or, de ces quatre éléments, l'acide se prête à des dosages plus rapides et plus précis qu'aucun des trois autres.

On dissout le produit brut de la réaction dans l'eau ou l'alcool aqueux et on tire l'acide libre au moyen de l'eau de baryte en présence de teinture de tournesol ; si l'un des corps est insoluble dans l'eau, on effectue la dissolution dans l'alcool ; enfin on dose les acides gras proprement dits au moyen d'une méthode alcalimétrique modifiée[1], ou après emploi de la chaux[2] dans certaines conditions déterminées par les auteurs.

Dans l'étude de l'éthérification directe il y a deux choses à considérer, qui sont : 1° la vitesse avec laquelle le phénomène s'accomplit ; 2° la limite de la réaction.

VITESSE

La principale condition qui influe sur la vitesse de l'éthérification directe est la température.

Lorsque les autres conditions restent les mêmes, et que les systèmes sont homogènes, c'est-à-dire que les corps mis en présence se dissolvent complètement, l'élévation de la température accélère la formation aussi bien que la décomposition des éthers.

Aux températures avoisinant 10°, l'éthérification commence avec une vitesse à peu près uniforme, puis elle se ralentit et se maintient à une certaine limite qu'elle ne dépasse jamais, même après un temps considérable (16 années). Aux températures élevées (comprises entre 100° et 180°), la vitesse initiale s'accélère considérablement et, dans certains systèmes, atteint une vitesse 30 fois plus considérable, mais alors elle se ralentit subitement pour atteindre la même valeur limite qu'à la température ordinaire.

La loi de cette diminution de vitesse dans les deux cas, telle que la donne l'expérience, est conforme au principe suivant posé par Berthelot : « Les quan-
« tités d'acide et d'alcool qui se combinent à chaque instant sont proportion-
« nelles aux produits des masses réagissantes, lesquelles diminuent par le fait
« même de la transformation du système. »

Ainsi en prenant équivalents égaux d'acide acétique et d'alcool, la limite sera atteinte :

A la température ordinaire, au bout de 16 années.
A 100°, au bout de 150 ou 200 heures.
A 170°, — 42 heures.
A 200°, — 24 heures.

1. Berthelot, *J. de pharm. et de chim.* [3e s.], t. XXVII, p. 29. — *Ann. de chim. et de phys* [3e s.], t. XLVII, p. 359.
2. Berthelot. *J. de pharm. et de chim.* [3e s.], t. XXXIV, p. 408.

La figure 1 fait saisir la marche du phénomène.

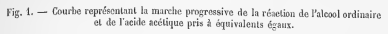
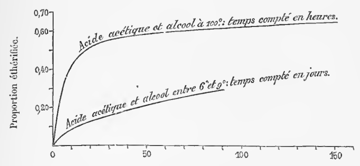


Fig. 1. — Courbe représentant la marche progressive de la réaction de l'alcool ordinaire et de l'acide acétique pris à équivalents égaux.



Temps exprimé en jours pour les basses températures et en heures pour la température de 100°.

Échelles : 0mm,5 pour une heure à la température de 6°,9 ; 0mm,5 pour un jour à la température de 100° ; minim. pour 0,1 de mélange éthérifié.

Les phénomènes qui se produisent par le contact de l'eau et des éthers sont bien réciproques des précédents ; mais la décomposition par l'eau est beaucoup plus lente, les mélanges n'étant plus homogènes à la fin par suite de l'insolubilité des éthers dans l'eau ; de telle sorte que la marche des deux phénomènes réciproques ne peut être étudiée parallèlement.

L'état gazeux, qu'il s'agisse soit de la combinaison des acides et des alcools, soit de la décomposition des éthers par l'eau, détermine un ralentissement de l'action chimique. Étant donné un système gazeux, la vitesse de la réaction augmente avec la pression, c'est-à-dire avec le rapprochement des molécules les unes des autres.

La dissolution dans un menstrue étranger à la réaction ne conduit à aucune loi, chaque dissolvant agissant différemment. Les expériences relatives à cette sorte de raréfaction des masses actives n'ont porté que sur un petit nombre de liquides. Cette étude, qui reste à faire, correspondrait à celle qui se rapporte à l'influence que la pression exerce dans les systèmes gazeux.

La nature spécifique des corps exerce une influence notable. La vitesse de combinaison des acides monoatomiques d'une même série avec un alcool est d'autant moindre que l'équivalent de ces acides est plus considérable et leur point d'ébullition plus élevé. La vitesse de combinaison des acides polyatomiques avec un même alcool est plus considérable que celle des acides monoatomiques dont l'équivalent est comparable.

Au contraire, si l'on compare l'union d'un même acide avec divers alcools d'une même série, on constate qu'elle s'opère avec la même rapidité quel que soit l'alcool. Il n'en est plus de même si les alcools appartiennent à des séries différentes.

La figure 2 représente la réaction de différents acides sur différents alcools pris à équivalents égaux à la température ordinaire.

Réciproquement, la nature de l'alcool n'influe pas sur la vitesse de décomposition des éthers par l'eau; elle dépend de l'acide générateur. Ainsi les

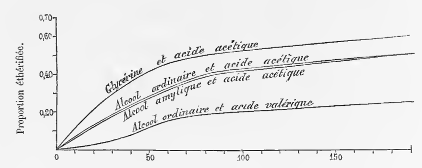


Fig. 2. — Courbe représentant la réaction de différents acides avec différents alcools, pris à équivalents égaux à la température ordinaire.

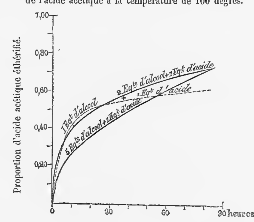
Temps compté en jours.

Échelles : 0mm,5 pour un jour : 5 millimètres pour 0,1 de mélange éthérifié.

éthers formés par les acides monobasiques résistent à l'action de l'eau plus longtemps que les acides polybasiques, et, dans les deux cas, ce sont les plus lents à s'éthérifier qui opposent le plus de résistance à la décomposition par l'eau.

Quant aux proportions relatives des corps réagissants, on peut dire en résumé qu'un excès d'alcool ou d'acide augmente la vitesse et qu'un excès d'eau la ralentit.

Fig. 3. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'alcool sur la vitesse de l'éthérification de l'acide acétique à la température de 100 degrés.



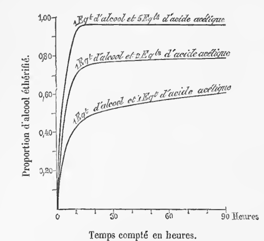
Temps compté en heures.

Échelles : 2mm,5 pour une heure ; 5 millimètres pour 0,1 d'acide acétique éthérifié.

La figure 3 représente l'influence d'un excès d'alcool sur la vitesse d'éthérification de l'acide acétique à 100°.

La figure 4 représente l'influence d'un excès d'acide acétique sur l'alcool dans les mêmes conditions.

Fig. 4. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'acide acétique sur la vitesse de l'éthérification de l'alcool à la température de 100 degrés.



Temps compté en heures.

Échelles : 0mm,5 pour une heure ; 5 millimètres pour 0,1 d'alcool éthérifié.

LIMITE

Nous avons vu plus haut, en définissant les phénomènes de l'éthérification directe, que la combinaison de l'acide et de l'alcool n'était jamais totale, et que les deux réactions antagonistes amenaient à un état d'équilibre stable les produits de la réaction et leurs générateurs. On dit alors que le système a atteint sa *limite*, et on définit numériquement la *limite* par la proportion centésimale de l'acide ou de l'alcool éthérifié, ou encore de l'éther neutre formé : ainsi, si la limite est de 66 pour 100, cela signifie que les 66 centièmes de l'acide total se sont combinés aux 66 centièmes de l'alcool en donnant naissance aux 66 centièmes de la quantité d'éther qui se serait formée si la combinaison eût été totale.

La limite est sensiblement indépendante de la température ; ainsi, en mélangeant équivalents égaux d'acide acétique et d'alcool, la proportion centésimale de l'acide entré en combinaison atteint les valeurs suivantes :

A la température ordinaire au bout de 16 ans.	65,2 pour 100
A 100° après un temps très long	65,6 —
A 170° après 42 heures.	66,5 —
A 200° après 24 heures.	67,3 —
A 220° après 38 heures.	66,5 —

nombres qui peuvent être regardés comme identiques.

La pression, la dissolution dans un menstrue étranger à la réaction, qui

revient en somme à une raréfaction des masses actives, n'influent pas non plus sur la limite ; mais c'est à condition que le système soit liquide et homogène. En effet, l'état gazeux, par suite de l'écartement donné aux molécules, recule la limite, l'action décomposante exercée par l'eau étant plus rapidement atténuée que l'action composante de l'acide sur l'alcool. L'homogénéité est aussi une question capitale, car si l'eau par exemple est éliminée au fur et à mesure de sa production, sa tendance à produire l'action inverse est annulée, la valeur de la limite augmente, et dans certains cas la combinaison peut devenir totale. Ainsi, aux températures basses un mélange d'alcool et d'acide valérique peut atteindre une limite plus élevée (81,7) qu'à 200° (65,8), parce que l'eau tombant peu à peu au fond cesse de limiter la réaction, tandis qu'à 290° le système étant homogène elle exerce son action décomposante. Berthelot a même pu éthérifier complètement un système d'éthal et d'acide stéarique en chauffant ensemble ces corps, qui, tous deux fixes, donnent par leur réaction un éther fixe lui-même, et en absorbant l'eau au fur et à mesure de sa production par de la baryte enfermée dans un tube qui plongeait dans le mélange.

En résumé, si l'on met en présence équivalents égaux d'un alcool et d'un acide, tous deux monoatomiques, les quantités équivalentes qui entrent en combinaison sont presque indépendantes des conditions physiques et des relations d'équivalence. La proportion éthérifiée demeure constamment comprise entre 60 et 70 centièmes, elle oscille autour de deux tiers d'équivalent.

La même relation s'étend aux corps polyatomiques. Ainsi la quantité d'acide neutralisée dans la réaction de 1 équivalent d'acide monobasique sur 1 équivalent d'un alcool polyatomique atteint sensiblement la même limite que s'il s'agissait d'un alcool monoatomique, en tenant compte bien entendu de la capacité de saturation de l'alcool (un demi-équivalent de glycol, un tiers d'équivalent de glycérine, un quart d'équivalent d'érythrite, etc.... correspondant à un équivalent d'acide acétique)[1]. Il en est de même de la proportion d'acide

1. Berthelot en a tiré comme conséquence un moyen de déterminer approximativement l'atomicité d'un alcool ou plutôt de décider entre deux formules, dont l'une serait par exemple double de l'autre. On fait réagir sur un équivalent d'acide acétique divers poids de cet alcool et on cherche quel est celui qui donne lieu à une neutralisation d'acide comprise entre 65 et 70 centièmes. Ce poids représentera l'équivalent de l'alcool ou un nombre très voisin.

Citons deux exemples :

L'analyse du glycol conduit à la formule $C^2H^3O^2$.

Il s'agit de savoir si cette formule est la véritable ou bien si elle doit être doublée, $C^4H^6O^4$.

On prend un équivalent d'acide acétique $= 60$, et un poids de glycol exprimé par la formule la plus élevée $= 62$; on chauffe à 150° jusqu'à ce que la limite soit atteinte.

Si 62 parties de glycol expriment 1 équivalent, on doit trouver que 65 ou 70 centièmes de l'acide ont été saturés ; au contraire si 62 parties de glycol expriment 2 équivalents, le poids de l'acide saturé sera voisin de 80 centièmes. L'expérience indique 68,8 centièmes ; donc $C^4H^6O^4 = 62$ est l'équivalent du glycol.

Soit encore l'érythrite qui a pour formule brute $C^4H^5O^4$; il s'agit de décider entre cette formule et la formule double $C^8H^{10}O^8$ ou triple $C^{12}H^{15}O^{12}$.

On chauffe 1 équivalent d'acide acétique et un poids d'érythrite représenté par la seconde formule $C^8H^{10}O^8 = 122$. Quand la limite est atteinte, on trouve que la proportion d'acide neutralisé s'élève aux 69 centièmes du poids total de l'acide. La formule de l'érythrite est donc $C^8H^{10}O^8$; tandis que si elle eût été $C^4H^5O^4 = 61$, la proportion d'acide neutralisé eût été plus

polybasique neutralisée par un alcool monoatomique; on compte 1 équivalent d'un acide bibasique comme représentant 2 équivalents d'un acide monobasique, etc.

Voici quelques exemples relatifs aux alcools polyatomiques : les résultats de Berthelot ont été confirmés par ceux obtenus ultérieurement par Menschutkin.

	Limite (Berthelot).	Limite (Menschutkin).
Alcool méthylique	—	69,59
Glycol	68,80	69,86
Glycérine	69,30	70,08
Érythrite	69,50	65,63
Mannite	—	62,53

Mais si l'on considère un alcool polyatomique comme représentant 2, 3, 4, 5, 6 molécules d'un alcool monoatomique intimement soudées entre elles, et que l'on divise respectivement par 2, 3, 4, 5, 6 le chiffre qui exprime la valeur de la limite, on voit qu'en réalité celle-ci s'abaisse progressivement et proportionnellement à l'accroissement de l'atomicité.

C'est ce qui résulte de l'étude qu'a faite Menschutkin : d'abord de l'action d'un nombre croissant de molécules d'un acide monoatomique sur un alcool polyatomique, ensuite de la formation des éthers neutres de ces alcools en présence d'un nombre de molécules d'acide monoatomique égal à leur atomicité.

Voici d'abord les résultats que l'on obtient en faisant agir sur un alcool polyatomique des quantités croissantes d'acide.

	Limites, exprimées en proportion centésimale, des divers systèmes obtenus par l'action de				
	1 molécule d'ac. acétique.	2 molécules d'ac. acétique.	3 molécules d'ac. acétique.	4 molécules d'ac. acétique.	6 molécules d'ac. acétique.
Glycol	69,86	53,72	43,49	56,80	25,00
Glycérine	70,08	55,54	46,60	59,75	31,12
Érythrite	65,73	56,00	—	40,07	31,24
Mannite	62,53	—	—	38,47	26,42

Soit par exemple la glycérine. La première molécule d'acide acétique donne une limite de 70 %; donc de 60 parties pondérales de l'acide (1 équivalent), 42 parties se transforment en éther. Si 2 molécules d'acide prennent part à la réaction, la limite étant 55,4 %, sur 120 parties pondérales (2 équivalents) 66,6 parties sont éthérifiées. Enfin, dans le cas de la troisième molécule

faible, et plus forte, au contraire, si l'on eût pris un poids correspondant à la formule $C^{12}H^{15}O^{12} = 183$.

Nous verrons à propos des expériences de Menschutkin quelles restrictions il convient de faire à cette proposition.

Ce genre d'épreuves ne s'applique pas, bien entendu, aux alcools qui peuvent, sous l'influence de la chaleur, subir des phénomènes d'hydratation ou de déshydratation susceptibles de changer la valeur de leur atomicité.

d'acide, la limite étant de 46,60 %, 82,8 parties sur 180 (3 équivalents) forment un éther neutre. En faisant la soustraction on trouve qu'il entre en réaction avec la glycérine :

De la première molécule d'acide acétique.	42	parties
De la deuxième molécule d'acide acétique.	24,6	—
De la troisième molécule d'acide acétique.	16,2	—
Total.	82,8	—

C'est-à-dire que sur 180 parties (3 équiv.) 82,8 entrent en réaction, ou, ce revient au même, 46,6 parties sur 100, chiffre indiqué ci-dessus.

En appliquant le même calcul aux autres alcools on obtient des résultats identiques. Il en résulte que l'action successive des différentes molécules d'acide n'est pas uniforme et qu'elle diminue considérablement à mesure que le nombre de molécules d'acide augmente. C'est ce que montre le tableau suivant :

	Valeurs des quantités pondérales de chaque molécule d'acide acétique qui entrent en combinaison avec les alcools suivants :				
	1re molécule.	2e molécule.	3e molécule.	4e molécule.	6e molécule.
Glycol.	41,9	23,0	15,4	10,0	1,7
Glycérine. . .	42,0	24,0	16,2	12,5	16,7
Érythrite . . .	39,4	27,8	28,8		16,5
Mannite. . . .	37,5	54,9			3,0

On voit donc, d'après Menschutkin, que l'éthérification effectuée en présence d'un excès d'acide ne peut servir à fixer l'atomicité d'un alcool, à moins que de se placer dans des conditions spéciales et bien définies, ainsi que l'a établi Berthelot.

Étudions maintenant la formation des éthers neutres, en éthérifiant les alcools polyatomiques à l'aide d'un nombre de molécules d'acide monoatomique égal à leur atomicité : ce sont là les conditions les plus favorables pour les comparer aux alcools monoatomiques.

Les limites deviennent de plus en plus faibles à mesure que l'atomicité augmente. Pour les alcools monoatomiques, les limites oscillaient autour des deux tiers du poids moléculaire ; pour les glycols et pour la glycérine, elles oscillent autour de la moitié du poids moléculaire ; pour l'érythrite, autour des deux cinquièmes ; pour la mannite, autour du quart

	Nombre de molécules d'acide acétique.	Limite.
Glycérine.	3	46,00
Érythrite.	4	40,07
Mannite	6	26,42

Menschutkin attribue cette décroissance à la diminution de plus en plus grande qu'éprouve l'aptitude éthérifiante des différents groupes alcooliques

coexistants dans les alcools polyatomiques; ces groupes se saturant, s'éthérifiant les uns les autres en formant pour ainsi dire un ensemble d'éthers (Menschutkin).

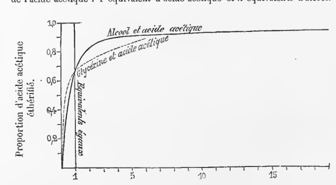
Voilà pour la limite chez les alcools et les acides primaires et chez les acides organiques. Nous verrons plus loin les réserves qu'il convient de faire au sujet des acides et des alcools secondaires et tertiaires (Menschutkin) ainsi qu'au sujet des acides minéraux (Villiers).

Passons maintenant à l'étude de systèmes plus complexes renfermant un excès de l'un des composants. Si l'on met en présence 1 équivalent d'acide et plusieurs équivalents d'alcool, la quantité d'éther formé s'accroît proportionnellement au nombre d'équivalents d'alcool et l'acide se rapproche indéfiniment de la combinaison totale. Voici quelques chiffres :

Nombre d'équivalents d'alcool ordinaire pour 1 équivalent d'acide acétique.	Limite en centièmes.
1,0	66,5
1,5	77,9
2,0	82,8
3,0	88,2
4,0	90,2
5,4	92,0
12,0	93,2
19,0	95,0
500,0. Le liquide ne rougit plus le tournesol.	

La figure 5 représente graphiquement ces résultats.

Fig. 5. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'alcool sur la limite de l'éthérification de l'acide acétique : 1 équivalent d'acide acétique et n équivalents d'alcool.



Nombre d'équivalents d'alcool pour un équivalent d'acide acétique.
Échelles : 3mm,8 pour chaque équivalent d'alcool mêlé à 1 équivalent d'acide acétique ; 3mm,8 pour 0,1 d'acide acétique éthérifié.

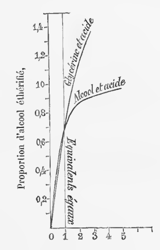
Quand la quantité d'acide diminue indéfiniment, la quantité d'éther formé décroit de plus en plus et devient presque proportionnelle au poids de l'acide.

Si l'on met un équivalent d'alcool en présence de plusieurs équivalents d'acide, la quantité d'alcool éthérifié devient sensiblement proportionnelle à la quantité totale de l'acide.

Le tableau suivant met ces résultats en relief et la figure 6 en est l'expression graphique.

Nombre d'équivalents d'acide acétique pour 1 équivalent d'alcool.	Limite en centièmes.
0,05	5,0
0,08	7,8
0,18	17,1
0,25	22,6
0,33	29,3
0,36	30,6
0,50	41,4
0,67	51,9
1,00	66,5

Fig. 6. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'acide acétique sur la limite d'éthérification de l'alcool : 1 équivalent d'alcool et n équivalents d'acide acétique.



Nombre d'équivalents d'acide acétique pour 1 équivalent d'alcool.
Échelles : $2^{mm},8$ pour chaque équivalent d'alcool mêlé à 1 équivalent d'acide acétique; $3^{mm},8$ pour 0,1 d'alcool éthérifié.

Quand la quantité d'alcool diminue indéfiniment, la quantité absolue d'éther formé décroît et devient presque proportionnelle au poids de l'alcool.

De ces deux propositions il résulte : 1° que l'influence décomposante de l'eau se trouve atténuée par la présence d'un excès soit d'acide, soit d'alcool, et que le système formé à équivalents égaux est celui qui fournit le moins d'éther neutre ; 2° que les affinités mises en jeu dans la formation d'un éther « tendent

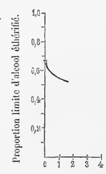
« à demeurer proportionnelles à la plus petite des masses qui entrent en « réaction. »

Les mêmes relations s'appliquent à l'influence des acides polybasiques et des alcools polyatomiques. Seulement, tandis que la réaction d'un acide polybasique sur un alcool monoatomique se complique de réactions secondaires, celle d'un acide monobasique sur un alcool polyatomique est comparable à celle qu'il exercerait sur un alcool monoatomique si l'on prenait pour unité de comparaison, au lieu d'un seul équivalent, un nombre d'équivalents égal à la valence de l'alcool.

Voilà pour l'influence des corps générateurs sur les systèmes variables, voyons celle qu'exercent sur les mêmes systèmes l'éther et l'eau, produits de la réaction.

En faisant agir 1 équivalent d'acide sur 1 équivalent d'alcool en présence d'un excès d'éther neutre rigoureusement anhydre, la proportion d'acide éthérifié diminue proportionnellement à la quantité d'éther et tend à devenir nulle. L'éther acétique, par exemple, se comporte donc autrement qu'un dissolvant étranger à la réaction, car des expériences ont montré que la limite n'est pas sensiblement modifiée par un dissolvant de cette espèce (acétone, éther ordinaire), lequel ne fait que raréfier les masses actives, tandis qu'ici l'éther acétique est précisément un des produits de la réaction. Cette action est représentée par la courbe de la figure 7.

Fig. 7. — Courbe représentant l'influence d'un excès d'éther neutre sur la grandeur de la limite : 1 équivalent d'acide acétique et n équivalents d'éther acétique.



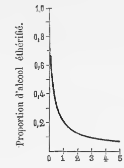
Nombre d'équivalents d'éther acétique pour 1 équivalent d'alcool.
Échelles : 3mm,8 pour chaque équivalent d'éther acétique ajouté à 1 équivalent d'alcool; 3mm,8 pour 0,1 d'alcool éthérifié.

Lorsqu'on fait agir 1 équivalent d'acide sur 1 équivalent d'alcool en présence de l'eau, la proportion d'éther formé diminue proportionnellement à la quantité d'eau, mais sans jamais devenir nulle, quel qu'en soit l'excès : c'est ce que montre la figure 8.

Il en est de même si l'on fait réagir sur un éther neutre des quantités d'eau croissantes, la décomposition n'est jamais totale. Si la proportion d'eau devient considérable, la masse d'eau qui disparaît par saponification tend à devenir

proportionnelle à la masse d'éther mise en jeu ; si au contraire la masse d'éther est considérable et la masse d'eau très faible, la quantité d'éther décomposé est presque proportionnelle à la quantité d'eau. Ici encore l'action chimique est proportionnelle à la plus petite des masses réagissantes.

Fig. 8 — Courbe représentant l'influence d'un excès d'eau sur la grandeur de la limite : 1 équivalent d'alcool avec 1 équivalent d'acide acétique et n doubles équivalents d'eau H^2O^2.



Nombres de doubles équivalents d'eau H^2O^2 pour 1 équivalent d'alcool.
Échelles : $5^{mm},8$ pour chaque double équivalent d'eau H^2O^2 ajouté à 1 équivalent d'alcool; $5^{mm},8$ pour 0,1 d'alcool éthérifié.

La réaction de l'eau sur un éther est également atténuée par la présence d'un excès soit d'alcool, soit d'acide, et la décomposition est la plus grande possible quand il n'y a excès ni de l'un ni de l'autre, proposition déjà établie plus haut sous une autre forme.

« En dehors des résultats généraux qui précèdent, ajoute Berthelot en terminant son mémoire, l'étude de l'équilibre qui s'établit entre les acides et les alcools révèle une relation nouvelle et qui ne résultait pas des notions reçues jusqu'à présent. Les idées d'affinités particulières et individuelles auxquelles on était accoutumé à faire jouer un si grand rôle dans l'éthérification, font place à une notion très simple, très générale, fondée essentiellement sur les équivalents : *Dans un système formé d'acide, d'alcool, d'éther neutre et d'eau suivant des proportions quelconques, la limite de la réaction dépend presque exclusivement des rapports qui existent entre les équivalents de ces divers corps ; elle est à peu près indépendante de leur nature individuelle. La statique des réactions éthérées rentre ainsi dans la même loi fondamentale que la statique des réactions minérales, malgré les différences essentielles qui résultent du rôle du temps et de l'intervention de l'eau dans les conditions d'équilibre, double circonstance caractéristique des réactions organiques.* »

Nous verrons plus loin comment cet énoncé doit être modifié par suite des notions nouvelles sur l'isomérie des alcools et des acides organiques qui se sont introduites depuis cette époque dans la science.

Enfin, et pour terminer, la question de l'état limite a été soumise au calcul par Berthelot, et voici textuellement comment il l'a résolue :

« Considérons un système liquide, homogène, maintenu à une température

constante et formé, à l'origine, par des équivalents égaux A et B, d'acide et d'alcool. Soient Ay et By les quantités respectives d'acide et d'alcool qui ont réagi après le temps x; les masses libres qui restent en présence sont

$$A(1-y) \quad \text{et} \quad B(1-y).$$

Leur action sera d'autant moins énergique que y sera plus grand et elle deviendra nulle quand Al et Bl ayant réagi, le système sera parvenu à l'état final vers lequel il converge indéfiniment.

« Dans cet état final, une partie de l'acide et une partie de l'alcool demeurent libres à cause de l'action décomposante de l'eau.

« Nous admettrons en conséquence la relation

$$(1) \qquad dy = K\left(1-\frac{y}{l}\right)^2 dx,$$

K étant une constante qui dépend de la nature des liquides et de la température fixe à laquelle se fait l'expérience.

« Le facteur $\left(1-\frac{y}{l}\right)^2$, que nous introduisons, satisfait à toutes les questions énoncées, puisqu'il diminue lorsque y augmente et devient nul dans l'état limite qui correspond à $y=l$. Mais une infinité de fonctions seraient dans le même cas. Les considérations qui nous ont conduit à adopter la forme ci-dessus sont les suivantes :

« Il y a équilibre, par hypothèse, lorsque, les masses Al et Bl étant mutuellement éthérifiées, la liqueur contient encore une quantité A$(1-l)$ d'acide en présence de B$(1-l)$ d'alcool. Pendant le cours de l'expérience, la portion déjà combinée peut donc neutraliser à chaque instant une portion des liquides non encore altérés, et cette portion est naturellement proportionnelle à la quantité d'éther déjà formée. Si donc Al et Bl, par leur réunion, neutralisent, comme l'expérience nous l'a appris, A$(1-l)$ et B$(1-l)$, c'est-à-dire empêchent entre eux toute réunion ultérieure, Ay et By neutraliseront de même des portions Az et Bz d'acide et d'alcool déterminées par la proportion

$$\frac{1}{1-l} =$$

qui donne

$$z = y\left(\frac{1}{l}-1\right);$$

par conséquent, lorsque la quantité d'acide éthérifiée est Ay, la quantité rendue inactive est

$$A\left(\frac{1}{l}-1\right)y$$

et la quantité disposée à agir est

$$A\left[1-y-\left(\frac{1}{l}-1\right)y\right] = A\left(1-\frac{y}{l}\right).$$

La quantité correspondante d'alcool est évidemment

$$B\left(1-\frac{y}{l}\right).$$

En définitive, notre équation exprime que *la quantité d'éther produite à chaque instant est proportionnelle au produit des masses actives qui sont en présence.*

« La constante K dépend, nous l'avons dit, de la température et de la nature des liquides ; on peut admettre qu'elle soit le produit de trois facteurs : l'un m, fonction de la température ; le second μ, coefficient spécifique de l'acide ; le dernier ν, coefficient spécifique de l'alcool. Par suite, l'équation différentielle prend la forme suivante :

$$(2) \qquad dy = m\mu\nu\left(1-\frac{y}{l}\right)^2 dx.$$

« Effectuons l'intégration et déterminons la constante qu'elle introduit par cette condition que la quantité combinée soit nulle au commencement de l'expérience, nous trouvons

$$(3) \qquad 1 = \left(\frac{m\mu\nu}{l}x + 1\right)\left(1-\frac{y}{l}\right).$$

« Ceci représente une hyperbole équilatère, rapportée à des axes parallèles à ses asymptotes. La forme de cette courbe s'accorde avec la marche du phénomène qu'elle est destinée à représenter. Elle tend d'ailleurs vers l'asymptote $y = l$, qui représente la limite de la combinaison. Pour l'acide acétique en particulier, $l = 66{,}5$. »

Cette formule permet de calculer numériquement les quantités éthérifiées dans tous les cas possibles, une seule donnée numérique choisie autant que possible dans la période *moyenne* de l'éthérification déterminant la courbe et permettant de calculer une série entière. Mais nous ne suivrons pas ce savant dans toutes ses déductions et dans la comparaison des résultats des calculs à ceux de l'expérience ; nous renvoyons le lecteur au mémoire original, qui ne peut guère être résumé [1].

Nous renvoyons également au traité de Lemoine [2] sur les *Équilibres chimiques*, pour l'exposé des travaux de van t'Hoff et de Guldberg et Waage, qui ont soumis la question de vitesse, de limite, de réactions secondaires, etc.... à une analyse mathématique approfondie ; les déductions théoriques qui en découlent et leur comparaison avec les résultats de l'expérience y ont été longuement développées par l'auteur.

1. Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* [3e s.], t. LXVI, p. 110 (113 et suivantes).
2. Lemoine, *Encyclopédie chimique*. Études sur les équilibres chimiques, p. 273 à 287.

2. Éthérification des acides organiques et des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Influence de l'isomérie des générateurs sur la vitesse et la limite de l'éthérification. Travaux de Menschutkin.

En terminant leur étude sur la formation des éthers composés, Berthelot et Péan de Saint-Gille exprimaient l'idée que la limite de l'éthérification était presque indépendante de la nature individuelle des corps mis en présence. A l'époque où ces savants écrivaient leur remarquable mémoire, l'isomérie des alcools et des acides organiques n'était qu'entrevue. Les expériences plus récentes de Menschutkin sont venues combler cette lacune creusée par les progrés ultérieurs de la science. Elles ont trait à l'influence qu'exerce l'isomérie sur la vitesse initiale et sur la limite d'éthérification tant des alcools et des phénols que des acides organiques et des acides-alcools d'atomicité diverse.

La méthode employée par ce savant revient au fond à celle de Berthelot : elle consiste à chauffer 1 molécule d'alcool avec 1, 2, 3 molécules d'acide, suivant l'atomicité de l'alcool, dans des tubes scellés presque entièrement remplis et très résistants, au milieu d'un bain de glycérine chauffé à 140°-145°. Au moment voulu, les tubes sont refroidis brusquement et brisés dans un flacon renfermant de l'alcool coloré avec de l'acide rosolique. L'acide en excés est titré au moyen de l'eau de baryte. Comme il opère sur de très petites quantités à la fois (0^{gr},50 environ, excepté pour les alcools d'un poids moléculaire élevé où la quantité est plus considérable) et que le moindre excès de l'un des composants exerce une grande influence sur le résultat final, il emploie un appareil spécial pour mesurer les liquides qu'il met en présence, réservant les pesées pour les corps solides [1].

Menschutkin appelle *vitesse initiale d'éthérification* la quantité en centièmes d'alcool ou d'acide éthérifié au bout de la première heure à la température de 45°, et *limite* le rapport entre la quantité de l'acide ou de l'alcool combiné et la quantité totale d'acide ou d'alcool, rapport qui est exprimé en proportion centésimale, comme dans les expériences de Berthelot, et qui représente le système stable d'éther, d'acide, d'alcool et d'eau.

Pour plus de clarté, nous exposerons successivement les résultats que donne chacune des catégories de corps qui ont fait l'objet des travaux de Menschutkin.

ALCOOLS MONOATOMIQUES

1. Ce sont les alcools primaires saturés qui présentent les vitesses d'éthérification les plus grandes et les limites les plus élevées ; les vitesses initiales

1. La description complète et circonstanciée de cette méthode, l'exposé bien détaillé des résultats numériques, excéderaient de beaucoup le cadre de cet ouvrage. Pour ces détails, nous renvoyons le lecteur aux mémoires originaux de Menschutkin, dont la nomenclature se trouve à l'*Index bibliographique*.

sont sensiblement égales, les limites, au contraire, croissent assez régulièrement avec le poids moléculaire des homologues. Ce groupe est donc très homogène, à condition toutefois que l'on mette à part l'alcool méthylique, dont la vitesse initiale et la limite sont plus grandes que celles de ses homologues, particularité dont nous tirerons plus tard d'importantes conséquences théoriques.

Les alcools non saturés possèdent des vitesses initiales plus faibles et des limites moins élevées que les alcools non saturés; mais les exemples ne sont pas assez nombreux pour qu'on puisse tirer des déductions certaines au point de vue de leur comparaison, soit entre eux, soit entre les représentants de la série grasse et ceux de la série aromatique.

Voici quelques résultats numériques : l'acide combiné aux divers alcools est l'acide acétique; la limite a été atteinte, dans tous les cas, après 120 heures.

			Vitesse initiale absolue. Proportion éthérifiée pour 100 (valeur moyenne).	Limite Proportion éthérifiée pour 100 (valeur moyenne).
Alcools primaires	saturés.	Alcool méthylique.	55,59	69,59
		— éthylique	46,81	66,57
		— propylique	46,50	66,85
		— butylique normal . .	46,85	67,30
		— isobutylique	44,36	67,38
		— octylique.	46,59	72,34
		— cétylique.	—	80,39
	non saturés.	— allylique.	36,12	59,41
		— benzylique	37,98	60,75
		— cinnamylique. . . .	37,21	—

Ces résultats sont mis en évidence dans le tableau suivant (fig. 9).

On a porté les heures sur l'axe des x et les quantités éthérifiées sur l'axe des y; les expériences ont été représentées jusqu'à la 168e heure, époque à laquelle tous les alcools ont atteint leur limite définitive. On a ponctué la courbe de l'alcool méthylique en entier, pour faire ressortir les particularités qu'il présente; on a également ponctué d'une façon spéciale la partie de l'alcool isobutylique qui fait ressortir l'infériorité de sa vitesse initiale et l'identité finale de sa limite avec celle de l'alcool butylique normal, les deux courbes se joignant vers la dixième heure.

2. Les alcools secondaires montrent des vitesses initiales et des limites d'éthérification moindres que les alcools primaires. Chez les alcools secondaires, comme chez les alcools primaires, les alcools non saturés se placent pour ces deux valeurs au-dessous des alcools saturés ; dans l'une et l'autre de ces séries, saturée ou non, la limite s'abaisse de 7 à 10 pour 100 en passant des alcools primaires aux alcools secondaires. Quant à l'accroissement des valeurs de la limite proportionnellement à l'élévation du poids moléculaire, on peut généra-

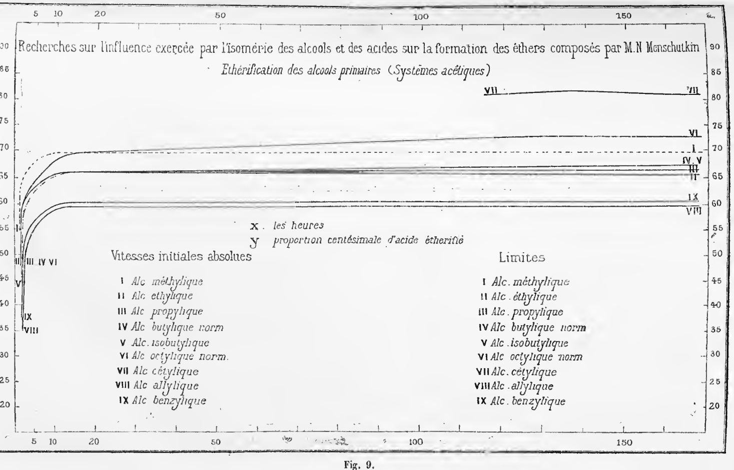

Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés par M.N Menschutkin
Ethérification des alcools primaires (Systèmes acétiques)
X. les heures
Y proportion centésimale d'acide étherifié
Vitesses initiales absolues
I Alc méthylique
II Alc éthylique
III Alc propylique
IV Alc butylique norm
V Alc. isobutylique
VI Alc octylique norm.
VII Alc cétylique
VIII Alc allylique
IX Alc benzylique
Limites
I Alc. méthylique
II Alc. éthylique
III Alc. propylique
IV Alc butylique norm
V Alc. isobutylique
VI Alc octylique norm
VII Alc. cétylique
VIII Alc. allylique
IX Alc. benzylique
5 10 20 50 100 150
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90

Fig. 9.

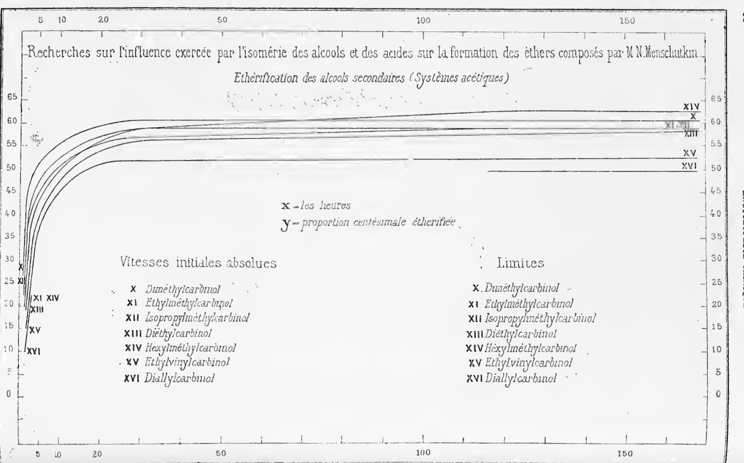

Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés par M N. Menschutkin
Ethérification des alcools secondaires (Systèmes acétiques)
X = les heures
Y = proportion centésimale éthérifiée
Vitesses initiales absolues
X Diméthylcarbinol
XI Ethylméthylcarbinol
XII Isopropylméthylcarbinol
XIII Diéthylcarbinol
XIV Hexylméthylcarbinol
XV Ethylvinylcarbinol
XVI Diallylcarbinol
Limites
X. Diméthylcarbinol
XI Ethylméthylcarbinol
XII Isopropylméthylcarbinol
XIII Diéthylcarbinol
XIV Héxylméthylcarbinol
XV Ethylvinylcarbinol
XVI Diallylcarbinol
5 10 20 50 100 150
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65
X XI XII XIII XIV XV XVI

Fig. 10.

liser la remarque faite à propos des alcools primaires. Voici quelques données numériques :

			Vitesse initiale absolue.	Limite au bout de 120 heures.
Alcools secondaires	saturés.	Diméthylcarbinol (alcool isopropylique secondaire) . .	26,53	60,52
		Éthylméthylcarbinol (alcool butylique secondaire. . .	22,59	59,28
		Isopropylméthylcarbinol. . .	18,95	59,31
		Diéthylcarbinol.	16,93	58,66
		Hexylméthylcarbinol (alcool caprylique)	21,19	62,03
	non saturés.	Éthylvinylcarbinol.	14,85	52,25
		Diallylcarbinol.	10,60	50,12

Ces phénomènes sont mis en évidence dans le tableau graphique ci-joint (fig. 10), dont les courbes ont été tracées suivant les mêmes règles que celles de la figure 9.

3. La vitesse initiale et la limite d'éthérification s'abaissent plus considérablement encore en passant des alcools secondaires aux alcools tertiaires, qu'en passant des alcools primaires aux alcools secondaires.

La vitesse initiale des alcools tertiaires saturés est ici la seule donnée qui puisse être comparée avec celle des alcools primaires et secondaires; la marche ultérieure de l'éthérification étant soumise à une foule de perturbations. Les éthers acétiques tertiaires, en effet, soumis à l'influence de la chaleur, se dédoublent en carbures éthyléniques et en acide acétique ; or, ce phénomène a lieu même pour des alcools qui ne se dédoublent pas lorsqu'on les chauffe à une température plus élevée que celle de l'éthérification ; il y a donc lieu de supposer que cette décomposition offre les caractères de la dissociation et que la limite de l'éthérification correspond à la tension de dissociation des éthers acétiques des alcools tertiaires. Cet état limite est très rapidement atteint : il l'est en général au bout de 24 heures.

L'éthérification des alcools tertiaires non saturés présente des phénomènes de tous points identiques ; ils offrent une limite très basse, indice caractéristique des alcools tertiaires en général. On peut donc conclure que les limites trouvées pour cette classe d'alcools ne sont pas les limites véritables et que les nombres par lesquels on les représente, n'expriment qu'une résultante.

Voici quelques exemples :

			Vitesse initiale absolue.	Limite.
Alcools tertiaires	saturés.	Tréméthylcarbinol (alcool butylique tertiaire).	1,43	6,59
		Éthyldiméthylcarbinol. . . .	0,81	2,53
		Diéthylméthylcarbinol. . . .	1,04	3,78
		Propyldiméthylcarbinol . . .	2,15	0,83
		Isopropyldiméthylcarbinol. .	0,86	0,85
	non saturés.	Allyldiméthylcarbinol. . . .	3,08	7,26
		Allyldiéthylcarbinol.	très faible.	4,72
		Allyldipropylcarbinol. . . .	très faible.	0,46
		Diallylméthylcarbinol. . . .	n'a pu être déterminée.	5,36
		Diallylpropylcarbinol.. . . .	n'a pu être déterminée.	3,10

PHÉNOLS MONOATOMIQUES

La méthode expérimentale employée est la même pour les phénols que pour les alcools; la température a été portée à 155°.

Les phénols monoatomiques offrent dans leur éthérification les mêmes caractères que des alcools tertiaires : des vitesses initiales insignifiantes et des limites fort peu élevées; mais ici, l'éthérification procède normalement, sans décompositions secondaires, de sorte que la limite observée est la limite réelle, ce qui n'a pas lieu pour les alcools tertiaires. L'auteur les considère, pour cette raison, comme des alcools tertiaires non saturés.

Voici quelques chiffres qui s'écartent très peu de ceux trouvés antérieurement par Berthelot :

	Vitesse initiale absolue.	Limite.
Phénol..	1,45	8,64
Paracrésol.	1,40	9,56
Thymol.	0,52	9,46
Naphtol α.	»	6,16

ALCOOLS DIATOMIQUES

L'éthérification des glycols présente la plus complète analogie avec celle des alcools monoatomiques : l'influence de l'isomérie sur la vitesse et la limite offre dans les deux cas le plus complet parallélisme. Les glycols primaires ont les plus grandes vitesses initiales et les limites d'éthérification les plus élevées; les glycols secondaires viennent en second lieu, les glycols primaires-secondaires occupant une place intermédiaire entre ces deux catégories; enfin, viennent en dernier lieu les glycols tertiaires : chez ceux-ci, comme chez les

alcools monoatomiques tertiaires, la limite observée n'est pas la limite vraie du système, car l'action de l'acide acétique sur la pinacone, à 155°, est accompagnée d'une mise en liberté d'hydrocarbures qui devient très sensible au bout de 5 heures environ.

Les expériences de Menschutkin n'ont porté que sur la formation des éthers neutres, c'est-à-dire sur les systèmes obtenus en chauffant 1 molécule de glycol avec 2 molécules d'acide acétique. Voici quelques exemples :

		Vitesse initiale absolue.	Limite.
Glycols primaires	Glycol éthylénique	42,93	53,86
	Glycol triméthylénique	49,29	60,07
Glycol primaire-secondaire	Glycol propylénique	36,43	50,83
Glycol secondaire	Glycol pseudo-butylénique	17,79	32,79
Glycol tertiaire	Pinacone	2,58	5,85

PHÉNOLS DIATOMIQUES

Les phénols diatomiques offrent les caractères des glycols tertiaires. L'éthérification de la résorcine, complètement analogue à celle de la pinacone, confirme l'analogie des phénols avec les alcools tertiaires déduite des expériences faites sur les corps monoatomiques, autant du moins qu'on peut généraliser des résultats tirés d'un seul exemple :

		Vitesse initiale absolue.	Limite.
Phénol diatomique	Résorcine	»	7,08

ALCOOLS POLYATOMIQUES

(triatomiques, tétratomiques, hexatomiques).

L'influence de l'isomérie sur ces alcools polyatomiques n'a pu être étudiée faute de données précises sur leur constitution. L'auteur s'est borné à étudier la marche de l'éthérification chez un certain nombre d'entre eux.

Afin de se placer dans les conditions les plus favorables à leur comparaison avec les alcools monoatomiques, il a étudié la formation des éthers neutres en chauffant l'alcool avec un nombre de molécules d'acide acétique égal à son atomicité.

Dans ces conditions, on observe que les vitesses initiales diminuent fortement avec l'atomicité.

	Nombre de molécules d'acide acétique.	Vitesse initiale absolue.
Glycérine	3	36,26
Érythrite	4	24,91
Mannite	6	20,56

Quant à la limite et à l'action de molécules successives d'acide, ces deux questions ont été traitées à propos de la limite en général, à la suite de l'étude de la limite chez les alcools monoatomiques (Voir page 40).

ACIDES MONOBASIQUES

On a étudié l'action des différents acides monobasiques sur les alcools éthylique et isobutylique, ce dernier ayant été employé à cause de son poids moléculaire élevé, de sa solubilité dans l'eau qui permet d'avoir des mélanges homogènes, et de la possibilité de l'avoir facilement pur.

1. *Acides saturés.*

		Systèmes isobutyliques.		Systèmes éthyliques.	
		Vitesse initiale absolue.	Limite.	Vitesse initiale absolue.	Limite.
Acides primaires.	Acide formique	61,69	64,23[1]	—	—
	— acétique	44,36	67,38	46,95	66,57
	— propionique	41,18	68,70	—	—
	— butyrique normal	33,25	69,52	36,00	68,77
	— caproïque normal	33,08	69,81	34,62	69,80
	— caprylique normal	30,86	70,87	—	—
Acides secondaires.	Acide isobutyrique	29,03	69,51	—	—
	— méthyléthylacétique	21,50	73,73	—	—
Acides tertiaires.	Acide triméthylacétique	8,28	72,65	—	—
	— diméthyléthylacétique	3,45	74,15	5,45	75,88
	— heptylique	0,45	—	—	—
	— décylique	0,49	—	—	—

On voit par ce tableau que l'éthérification des acides monobasiques primaires se distingue par les plus grandes vitesses initiales et les limites les plus basses, ces deux données variant chez les acides normaux en proportion des poids moléculaires des acides, inversement pour la vitesse initiale, directement pour la limite. Les acides secondaires ont des vitesses plus petites et des limites plus élevées que les acides primaires, leur composition n'influant que fort peu sur la grandeur de ces données. Enfin les acides tertiaires se distinguent par

1. La limite a été prise à 100°, au lieu de 155° comme dans les autres expériences, à cause de la décomposition de l'acide formique.

leurs petites vitesses d'éthérification, leurs limites étant, par contre, plus élevées que chez tous les autres acides.

La figure 11 est la représentation graphique de ces résultats ; elle a été tracée suivant les mêmes conventions que celles qui ont trait aux alcools : comme dans celles-ci, on n'a pas joint les données de la première heure avec le 0° du système des coordonnées, afin de mieux faire voir les différences dans les vitesses initiales absolues.

2. *Acides non saturés.*

L'éthérification des acides non saturés suit une marche entièrement analogue. La limite suit les mêmes lois et est représentée par des données numériques presque égales et comprises entre 69 et 74 ; il en est de même de la vitesse initiale absolue, mais la différence entre les acides primaires et secondaires, secondaires et tertiaires est plus accentuée, ainsi que le fait voir le tableau suivant :

		Vitesse initiale absolue.	Limite.
Acides primaires	Acide hydrosorbique $C^{12}H^{10}O^{4}$. . .	45,00	70,83
	— phénylacétique $C^{16}H^{8}O^{4}$ . . .	48,82	73,87
	— phénylpropionique $C^{18}H^{10}O^{4}$.	40,26	72,02
Acides secondaires	Acide crotonique $C^{8}H^{6}O^{4}$	12,12	72,12
	— cinnamique $C^{18}H^{8}O^{4}$	11,55	74,61
Acides tertiaires	Acide éthylcrotonique $C^{12}H^{10}O^{4}$ . .	2,97	69,29
	— sorbique $C^{12}H^{8}O^{4}$	7,96	74,72
	— benzoïque $C^{14}H^{6}O^{4}$.	8,62	72,56
	— paratoluylique $C^{16}H^{8}O^{4}$ . . .	6,64	76,52
	— cuminique $C^{20}H^{12}O^{4}$	6,24	75,91

L'éthérification des acides aromatiques est gouvernée par les mêmes lois que celle des acides des autres séries.

ACIDES POLYBASIQUES

Les acides polybasiques (succinique, pyrotartrique normal, pyrotartrique ordinaire) présentent des vitesses initiales et des limites presque identiques avec celles des acides monobasiques saturés possédant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux. Si on les compare entre eux, on voit que l'isomérie n'exerce pas son influence sur la limite, mais seulement sur la vitesse initiale, celle-ci étant plus grande chez les acides primaires que chez les acides secondaires, et chez ceux-ci que chez les acides tertiaires, où elle est fort petite.

ACIDES-ALCOOLS. PHÉNOLS-ACIDES

Les alcools, les phénols et les acides à fonction mixte reflètent les mêmes

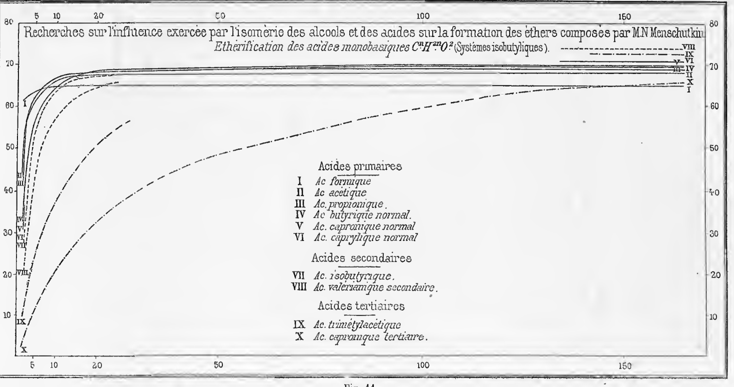

Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés par M.N Menschutkin
Éthérification des acides monobasiques $C^nH^{2n}O^2$ (Systèmes isobutyliques).
Acides primaires
I Ac formique
II Ac acétique
III Ac. propionique.
IV Ac butyrique normal.
V Ac. capronique normal
VI Ac. caprylique normal
Acides secondaires
VII Ac. isobutyrique.
VIII Ac. valérianique secondaire.
Acides tertiaires
IX Ac. triméthylacétique
X Ac. capronique tertiaire.

Fig. 11.

régularités signalées pour les alcools, les phénols et les acides à fonction simple.

Les alcools-acides primaires montrent les plus hautes limites d'éthérification lorsqu'on les soumet soit à l'action des alcools, soit à l'action des acides, soit à l'éthérification intérieure ou lactidique[1]. L'acide alcool tertiaire étudié, l'acide diméthoxalique, par contre, montre une vitesse initiale et une limite fort petites.

Les phénols-acides étudiés, appartenant au groupe des acides tertiaires, se distinguent par leurs petites vitesses d'éthérification en présence des alcools. L'éthérification en présence de l'acide acétique est caractérisée par la petitesse de la limite. L'éthérification intérieure n'a pas lieu pour les phénols-acides tertiaires.

CONCLUSIONS

De ces expériences, Menschutkin tire comme conséquence un grand nombre de considérations sur l'influence qu'exerce la valeur des différents groupes hydrocarbonés sur l'isomérie dans les alcools et dans les acides ; nous ne pouvons le suivre dans toutes ces considérations, puisqu'elles ont trait à des corps dont l'étude fait l'objet d'autres volumes de ce recueil ; mais on peut résumer ainsi ce qui a rapport à la formation des éthers :

« Partant de la théorie édifiée par Kolbe sur la génération des alcools et sur celle des acides par substitution de groupes hydrocarbonés à l'hydrogène de l'alcool méthylique et à l'hydrogène de l'acide formique, il admet que l'hydrogène joue un rôle capital dans l'éthérification.

« Chez les alcools, il augmente la vitesse initiale et la limite de l'éthérification ; par contre, la substitution de groupes hydrocarbonés abaisse la valeur de ces deux données ; et cette décroissance, qui s'accentue proportionnellement au nombre des substitutions opérées, explique la diminution de plus en plus grande observée dans les résultats que donne l'expérience lorsqu'on passe des alcools primaires aux alcools secondaires, et de ceux-ci aux alcools tertiaires.

« Chez les acides, l'hydrogène diminue l'acidité en la limitant ; par contre, les groupes hydrocarbonés la font accroître ; et, le rapport entre l'action de l'hydrogène et celle des groupes hydrocarbonés augmentant, la limite s'élève aussi, à mesure que s'accomplit, dans la molécule de l'acide acétique, la substitution de groupes hydrocarbonés à l'hydrogène; on voit ainsi la vitesse initiale diminuer mais la limite s'accroître.

(Menschutkin.)

1. Menschutkin appelle éthérification intérieure ou lactidique celle qui est analogue à la formation de la lactide : c'est une déshydratation pour ainsi dire. Pour l'apprécier, on chauffe l'acide-alcool à 155°; on dose l'acide restant et l'on connaît par différence la quantité de l'éther lactidique formé.

3° Éthérification des acides minéraux.

Nous avons dit plus haut qu'il y avait quelque restriction à faire sur la nature minérale d'un acide relativement à l'éthérification. Cette question, primitivement étudiée par Berthelot, a été approfondie par Villiers en ce qui concerne les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique.

1° ÉTHÉRIFICATION DES HYDRACIDES.

Vitesse. — Les vitesses d'éthérification des hydracides sont très différentes : l'acide iodhydrique s'éthérifie plus vite que l'acide bromhydrique et ces deux acides plus vite que les acides organiques tels que l'acide acétique. L'acide chlorhydrique au contraire s'éthérifie avec une extrême lenteur et beaucoup moins vite que l'acide acétique.

Dans le cas particulier de l'acide chlorhydrique, l'élévation de température influe considérablement sur la vitesse d'éthérification et l'accroissement est beaucoup plus marqué que pour l'acide acétique. En présence des alcools homologues de l'alcool éthylique, cet hydracide s'éthérifie à la température de 44° avec d'autant plus de lenteur que l'équivalent de l'alcool est plus élevé, contrairement à ce qui a lieu dans le cas des acides organiques. Il éthérifie plus lentement les alcools secondaires que les alcools primaires (tout au moins dans le cas des alcools propylique et isopropylique), ce qui est conforme aux résultats énoncés par Menschutkine. Cependant il y a une exception remarquable pour l'hydrate d'amylène, ou alcool amylique tertiaire, qui s'éthérifie, surtout à 100°, avec une vitesse plus grande qu'aucun autre alcool (la décomposition inverse du chlorhydrate d'amylène par l'eau étant aussi fort rapide) ; il y a là un déplacement réciproque entre l'hydracide et l'eau tout à fait digne de remarque. En présence des alcools polyatomiques, tels que le glycol et la glycérine, l'éthérification se fait avec une vitesse relativement considérable, ainsi que cela a lieu pour les acides organiques, excepté qu'ici la glycérine s'éthérifie moins vite que le glycol : il ne paraît donc pas, au moins dans ce cas particulier, exister de relation entre la vitesse et l'atomicité.

Limite. — La limite d'éthérification des hydracides n'est pas égale à celle qui correspond aux acides organiques. Elle n'est pas fixe, comme dans le cas des acides organiques ; elle s'élève avec la température. Elle cesse complètement dans les mélanges qui sont amenés à un certain état de dilution, et la limite de dilution à partir de laquelle l'éthérification cesse n'est pas fixe, elle s'élève, dans ce cas encore, avec la température.

A la température ordinaire et à 44°, l'éther ordinaire ne se forme pas, et l'on se trouve, par conséquent, dans des conditions comparables à celles qui se présentent dans l'éthérification des acides organiques.

Or, à la température ordinaire, au bout de deux ans et demi, l'acide chlorhydrique concentré, les acides bromhydrique et iodhydrique très étendus n'ont

pas encore atteint leur limite, mais ces deux derniers acides l'atteignent au bout de ce temps lorsque leurs solutions sont concentrées.

A 44°, au bout de sept mois, mêmes résultats ; la limite est atteinte par les acides bromhydrique et iodhydrique, elle ne l'est pas pour l'acide chlorhydrique. Pour les deux premiers acides la limite atteinte à 44° est supérieure à celle qui s'établit à la température ordinaire; les limites atteintes par l'acide iodhydrique à la température ordinaire et à 44° étant supérieures à celles atteintes par l'acide bromhydrique aux mêmes températures. Ces limites sont dans tous les cas de beaucoup inférieures à la limite commune vers laquelle tendent tous les systèmes correspondants dans le cas des acides organiques.

A 100°, la formation de l'éther ordinaire intervient, et, bien que les réactions soient plus complexes, la constance des coefficients obtenus à cette température montre qu'un équilibre s'établit encore. Les coefficients limites à 100° sont différents pour les trois hydracides. De plus, ils sont supérieurs à ceux qui correspondent à des températures moins élevées.

La petitesse relative de la limite observée dans l'éthérification des hydracides, et l'influence qu'exerce l'élévation de la température sur l'accroissement de sa valeur, peuvent s'expliquer en admettant que les hydracides forment avec l'alcool des combinaisons définies analogues aux hydrates définis. Ces alcoolates, formés avec dégagement de chaleur, seraient incapables par eux-mêmes de réagir sur l'alcool; leur chaleur de formation étant supérieure à celle dégagée par l'éthérification, s'ils n'étaient eux-mêmes dans un état de dissociation variable avec la température; leur action sur l'alcool pourra donc se produire dans les proportions mêmes de leur dissociation, c'est-à-dire proportionnellement à l'élévation de la température. La supériorité des limites de l'acide iodhydrique sur celles de l'acide bromhydrique, ou de l'acide bromhydrique sur celles de l'acide chlorhydrique, s'explique alors par une dissociation plus avancée pour les combinaisons que peut former avec l'alcool ou l'eau le premier de l'un de ces acides par rapport à l'autre.

La limite dépend de la proportion d'eau qui entre dans le mélange initial. Mais, tandis que pour les acides organiques elle s'abaisse d'une manière continue sans jamais cependant devenir nulle, pour les hydracides, au contraire, l'éthérification cesse complétement à partir d'une certaine dilution.

Cette limite de dilution n'est pas fixe, mais s'élève rapidement avec la température. Ainsi, dans le cas particulier de l'acide chlorhydrique, et en supposant le système dilué seulement par l'eau sans tenir compte de l'alcool, la limite où cesse l'éthérification paraît comprise pour les températures ordinaires entre les dilutions représentées par les formules $HCl+4HO$ et $HCl+5HO$; à 44° elle cesse à partir de $HCl+20HO$; et à 100° la limite de dilution est comprise entre $HCl+50HO$ et $HCl+60HO$.

2° ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Vitesse. — L'acide sulfurique s'éthérifie presque immédiatement dans les conditions ordinaires. Sa vitesse d'éthérification est cependant notablement ralentie par l'abaissement de la température et surtout par la dilution.

Ainsi pour des mélanges renfermant un double équivalent d'acide sulfurique et 1, 2, 3 équivalents d'alcool ou d'eau, la limite est presque immédiatement atteinte, tandis que pour 10 équivalents d'alcool il faut environ 1 mois et pour 30 équivalents 4 mois; pour une dilution représentée par $S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2 + 10HO$ il faut plus d'une année.

Voici quelques chiffres à l'appui.

Formule	Durée	Coefficients d'éthérification
$S^2H^2O^8 + 30C^4H^6O^2$	Immédiatement. . . .	4,5
—	Après 1 jour.	23,8
—	— 3 jours.	52,8
—	— 45 jours.	94,4
—	— 136 jours.	95,4

Il n'est question ici que de la formation de l'acide sulfovinique, nous ne considérons pas les cas où cette formation est accompagnée d'une production d'éther ordinaire. De même, dans le cas particulier de préparation de l'acide sulfovinique où l'on opère sur volumes égaux d'acide sulfurique monohydraté et d'alcool, l'éthérification s'accomplit avec des vitesses fort différentes suivant les conditions de l'expérience. En mélangeant les deux corps, pris tous deux à 0°, assez lentement pour que cette température ne soit pas dépassée, et en les y maintenant assez longtemps, on observe que la quantité éthérifiée, presque nulle dans les premiers instants, n'a atteint au bout d'une semaine que le $\frac{1}{6}$ de sa valeur théorique. En opérant dans des conditions telles que la température ne dépasse pas 40°, la quantité éthérifiée atteint de suite les $\frac{2}{3}$ de la valeur théorique. Enfin, en mélangeant l'acide et l'alcool sans précautions spéciales, l'échauffement est considérable et la proportion d'acide éthérifiée acquiert immédiatement sa valeur maximum.

Limite. — Lorsque l'acide sulfurique et l'alcool sont en présence, deux cas sont à considérer suivant qu'il se produit uniquement de l'acide sulfovinique ou si le phénomène se complique de la productiou d'éther ordinaire.

A chacun des systèmes qui peuvent ainsi se former soit en l'absence, soit en la présence de l'éther, correspondent deux limites différentes.

1. Lorsque l'éthérification a lieu à la température ordinaire, la première de ces limites est atteinte dès les premiers instants; elle correspond uniquement à la formation d'acide sulfovinique; les traces d'éther neutre qui prennent naissance sont si faibles qu'on peut négliger ce facteur.

Cette limite est influencée soit par un excès d'alcool, soit par un excès d'eau ajoutés au mélange initial.

Voici les résultats obtenus avec des mélanges contenant 1 équivalent double (ou $S^2H^2O^8 = 98$) d'acide sulfurique en présence d'un ou plusieurs équivalents d'alcool à la température ordinaire.

Formules	Limites
$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$	59,0
— + 2 —	74,8
— + 4 —	83,6
— + 10 —	91,7
— + 30 —	95,5
— + 100 —	98,6

Voici les limites obtenues à la température ordinaire avec des mélanges formés par 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent double d'acide sulfurique en présence de proportions d'eau croissantes.

Formules	Limites
$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$	59,0
— — + $\frac{1}{2}$ HO	53,0
— — + HO	48,4
— — + 2 HO	40,0
— — + 5 HO	24,0
— — + 10 HO	12,4
— — + 20 HO	0.

On voit qu'ici, de même que pour les hydracides, l'éthérification cesse complètement à partir d'une certaine dilution; mais, contrairement à ce qui a lieu pour les hydracides, ces solutions diluées qui cessent de s'éthérifier à la température ordinaire ne s'éthérifient pas davantage aux températures plus élevées.

2. Si la température s'élève, l'éthérification de l'acide sulfurique se complique de la formation d'une certaine quantité d'éther ordinaire, formation qui commence à une température bien moins élevée qu'avec les hydracides. Alors, le coefficient d'éthérification subit une véritable rétrogradation : la proportion d'acide sulfovinique, après avoir passé par un maximum, diminue avec une vitesse variable suivant la température, jusqu'à ce qu'après un temps plus ou moins long, il s'établisse un équilibre stable entre l'acide éthylsulfurique, l'éther sulfurique neutre, l'éther ordinaire, l'acide sulfurique, l'alcool et l'eau. Ce phénomène rentre dans les lois générales des équilibres éthérés, la production de l'éther ordinaire entraînant la mise en liberté d'une quantité équivalente d'acide et d'eau en même temps que la disparition d'une quantité équivalente d'alcool, double raison pour que la proportion d'acide éthérifié diminue.

Voici quelques-unes des tables dressées par Villiers pour les températures de 44° et de 100°, et pour des mélanges d'acide et d'alcool en différentes proportions. Cette rétrogradation paraît commencer à la température ordinaire, mais avec une extrême lenteur ; elle est assez rapide à 44° ; à 100° elle est achevée en quelques jours.

A 44°.	Coefficients d'éthérification.		
	$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$	$S^2H^2O^8 + \frac{1}{4} H^2O^2 + C^4H^6O^2$	$S^2H^2O^8 + \frac{1}{2} H^2O^2 + C^4H^6O^2$
Coefficient initial.	59,0. . .	53,0	48,4. . . . .
— après 69 jours.	48,7. . .	42,1	39,4. . . . .
— — 142 —	44,5. . .	37,9	36,0. . . . .
— — 221 —	44,5. . .	37,4	33,6. . . . .

A 100°	Coefficients d'éthérification.		
	$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$	$S^2H^2O^8 + 2C^4H^6O^2$	$S^2H^2O^8 + 4C^4H^6O^2$
Coefficient initial	59,0. . .	74,6 . . .	83,2 . . .
— après : $0^h,15^{min}$.	58,0. . .	72,0 . . .	— . . .
— — $2^h,30^{min}$.	49,3. . .	64,3 . . .	76,0 . . .
— — 26^h.	45,5. . .	46,5 . . .	53,9 . . .
— — 69^h.	45,5. . .	45,0 . . .	34,1 . . .
— — 154^h.	45,5. . .	44,1 . . .	32,1 . . .

Les deux limites qui correspondent ainsi à un même système sont, dans tous les cas, fort inférieures à la limite unique qui correspond aux systèmes équivalents formés par les acides organiques.

Tels sont les résultats actuellement connus relativement à l'éthérification des acides minéraux.

§ I bis.

ACTION DE L'ACIDE SUR L'ALCOOL EN PRÉSENCE D'UN ACIDE AUXILIAIRE.

On fait réagir l'alcool sur l'acide à éthérifier, en présence d'un acide minéral; on emploie de préférence l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Un grand nombre d'acides organiques ne s'éthérifient pas immédiatement; il faut le concours du temps comme dans l'éthérification directe, ou de la chaleur en vase clos, ou de nombreuses distillations et cohobations réitérées. Au contraire, la présence de quelques centièmes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique ajoutés au mélange d'acide organique etd'alcool avant la distillation, suffit pour provoquer une formation abondante de l'éther que l'on veut obtenir. C'est ainsi qu'on prépare la plupart des éthers des acides organiques.

Les premières observations relatives au rôle des acides auxiliaires dans l'éthérification remontent à Thénard et même à Scheele, qui étudièrent l'action accélératrice des acides sulfurique et chlorhydrique dans la formation des éthers acétique et benzoïque.

Depuis eux, ce mode de préparation fut généralisé et devint un procédé classique; mais la théorie en est demeurée pendant fort longtemps obscure.

On émit d'abord une hypothèse calquée sur la théorie de la formation de

l'éther ordinaire; on supposa qu'il se formait un double échange en vertu : 1° d'une formation d'éther sulfurique acide ou d'éther chlorhydrique; 2° d'un déplacement de l'acide minéral par l'acide organique et de l'éthérification de ce dernier, accompagnée de la mise en liberté de l'acide minéral qui peut ainsi resservir indéfiniment; mais une pareille hypothèse est inadmissible et en désaccord avec les expériences thermiques récentes de Berthelot.

Deux explications en ont été données récemment par Friedel et par Berthelot; les expériences de ces deux savants ont porté principalement sur l'action de l'acide chlorhydrique; leurs déductions peuvent être étendues à l'action des autres acides.

I. D'après Friedel, l'acide chlorhydrique réagit sur l'acide organique et le transforme en chlorure acide. Celui-ci, rencontrant au moment de sa formation un alcool, réagit sur lui à son tour et donne naissance à un éther et à de l'acide chlorhydrique; les deux phases de l'éthérification sont exprimées par les équations suivantes :

$$1^\circ \quad \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure acétique.}} + \underbrace{H^2O^2}_{\text{Eau.}}$$

$$2^\circ \quad \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure acétique.}} + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Alcool éthylique.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther éthyl-acétique.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

Quant à l'eau provenant de la transformation de l'acide acétique en chlorure acétique, elle n'est pas susceptible de décomposer la totalité de l'éther acétique formé; une partie au moins doit résister à la saponification, ainsi que cela a lieu dans les systèmes en équilibre formés d'alcool, d'acide, d'éther et d'eau. Friedel a isolé le chlorure acide au moment qu'il prenait naissance, de la façon suivante.

On pouvait comprendre que jamais la production d'un chlorure acide n'eût pu être observée par la simple réaction de l'acide chlorhydrique sur un acide organique, car la quantité d'eau que cette réaction met en liberté devait nécessairement reproduire constamment, par une action inverse, l'acide organique et l'acide chlorhydrique; tandis qu'en s'emparant de cette eau au fur et à mesure de sa production au moyen d'une substance, comme l'anhydride phosphorique, avide d'eau et incapable de réagir sur les corps mis en présence, on devait pouvoir isoler le chlorure acide. Ainsi, on mélange, avec les précautions convenables, l'acide benzoïque ou l'acide acétique avec un excès d'anhydride phosphorique; on chauffe à la température d'ébullition du chlorure acide qui doit se former et on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Dans le liquide distillé on recueille dans le premier cas, directement, du chlorure de benzoïle; dans le second cas, après rectification, du chlorure d'acétyle. La réaction exprimée par la première équation s'est donc seule effectuée (Friedel).

II. D'après Berthelot, cette production de chlorure acétique n'a pas lieu, et ne peut s'expliquer dans l'expérience précédente que par la présence de l'anhydride

phosphorique qui détermine en se combinant à l'eau une certaine élévation de température.

La transformation de l'acide chlorhydrique dissous dans l'acide acétique en chlorure acétique exigerait, en vertu de la formule : $C^4H^4O^4 + HCl = C^4H^3ClO^2 + H^2O^2$, une absorption de $-5{,}5 - 7{,}1 = -12^{cal},6$; tandis que la réaction inverse : $C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HCl$ gazeux se forme avec un dégagement de chaleur $= +5^{cal},5$; aussi est-ce elle qui se produit. Pour que la formation du chlorure acétique suivant la première équation devînt possible, il serait nécessaire de faire intervenir un nouveau corps, capable de s'unir avec l'eau en dégageant une quantité de chaleur supérieure à $+5^{cal},5$; c'est ce qui arrive avec l'anhydride phosphorique, et c'est ce qui explique son action. C'est donc en réalité le dégagement de chaleur produit par la dissolution de l'acide chlorhydrique et des autres acides minéraux dans l'alcool qui accélère l'éthérification des acides organiques. Voici les conclusions du travail de Berthelot.

Soit un excès d'alcool mis en présence des deux acides acétique et chlorhydrique, pris pour simplifier à équivalents égaux :

« Deux réactions sont possibles :

« 1° La formation de l'éther acétique donne lieu aux effets suivants :

$C^4H^6O^2$ liq. + $C^4H^4O^4$ liq. = $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ liq. + H^2O^2 liq. absorbe	— 2,0	$+15^{cal},6$
« La dissolution de l'éther acétique dans l'excès d'alcool absorbe	— 0,1	
« Celle de l'eau dans l'excès d'alcool dégage	+ 0,3	
« Enfin la dissolution de HCl gazeux dans l'excès d'acool dégage.	+17,4	

« 2° La formation d'un équivalent d'éther chlorhydrique donne :

$C^4H^6O^2$ + HCl gazeux = $C^4H^4(HCl)$ liq. + H^2O^2 liq. dégage environ.	+6,0	$+5^{cal},9$
« La dissolution de l'éther chlorhydrique dans l'excès d'alcool absorbe.	—0,3	
« Celle de l'eau dans l'excès d'alcool dégage..	+0,3	
« Enfin celle de $C^4H^4O^4$ liquide dans l'excès d'alcool absorbe.	—0,1	

« La première réaction dégagerait donc + 11,7 cal. de plus que la seconde, l'excès étant dû à la production du chlorhydrate d'alcool.

Mais l'acide chlorhydrique possède la même efficacité dans les liquides dilués. Ainsi, au lieu d'un excès d'alcool, soit un excès d'eau. Deux réactions sont encore possibles :

« 1° Formation d'un éther acétique :

La formation d'un équivalent d'éther acétique absorbe. .	— 2,0	$+18^{cal},5$.
La dissolution de l'éther acétique dans l'eau dégage. . .	+ 3,1	
Celle de l'acide chlorhydrique gazeux dans l'eau dégage.	+17,4	

« 2° Formation d'un éther chlorhydrique :

La formation d'un équivalent d'éther chlorhydrique dégage	$+6,0$ environ	$+$ 8^{cal},4.
La dissolution dans l'eau dégage.	$-2,0$ »	
Celle de $C^4H^6O^2$ liquide dans l'eau absorbe.	$-0,4$ »	

« La première réaction dégage $+10,1$ de plus que la seconde; l'excès étant dû surtout à la formation de l'hydrate d'acide chlorhydrique; elle devra donc s'accomplir, du moins jusqu'à la limite fixée, par les rapports entre l'alcool et l'eau dans la liqueur. C'est aussi en raison de cette circonstance que le chlorure benzoïque, ajouté à de l'eau renfermant un millième d'alcool, le transforme en éther benzoïque et non en éther chlorhydrique. »

Ce sont là les cas extrêmes; pour les cas intermédiaires, on aurait des résultats analogues.

L'acide auxiliaire accélère considérablement la vitesse d'éthérification et proportionnellement à la quantité d'acide employée, parce que la quantité d'eau soustraite à l'accomplissement de la réaction inverse est proportionnelle à la quantité d'hydrate d'acide, susceptible de se former. Il influence également la limite d'éthérification. A froid, celle-ci demeure proportionnelle à la quantité d'acide. A 100°, en présence de petites quantités d'acide chlorhydrique, elle est sensiblement la même qu'à froid. A 200°, elle s'abaisse par suite de la formation de l'éther proprement dit de l'alcool.

Quant au partage entre les deux acides, il a lieu d'une façon peu manifeste à la température ordinaire.

A 100°, les hydrates chlorhydriques définis qui existent à froid et qui entravaient l'éthérification de cet hydracide aux basses températures se dissocient, et il se forme une notable proportion d'éther chlorhydrique, tant aux dépens de l'alcool qu'aux dépens de l'éther acétique formé.

Enfin, à 200°, l'acide chlorhydrique chasse complètement l'acide acétique de l'éther acétique.

Les résultats peuvent être généralisés et étendus à d'autres acides organiques. Ainsi la concentration de l'acide chlorhydrique employé et la température de l'expérience exercent sur la formation des éthers trichloracétiques la même influence que sur celle des éthers acétiques. (A Clermont.)

L'explication que nous avons donnée du rôle auxiliaire de l'acide chlorhydrique dans l'éthérification s'applique aussi à tout acide capable de dégager une grande quantité de chaleur en formant soit des hydrates, soit des alcoolates composés, dont la formation est en général parallèle à celle des hydrates. Elle s'applique dès lors au rôle auxiliaire, bien connu, de l'acide sulfurique dans l'éthérification ; elle peut être résumée ainsi :

Les alcools et les éthers dégagent, quand ils se dissolvent dans une grande proportion d'eau, des quantités de chaleur très sensibles mais plus faibles que ne le font les acides. Or, la formation de ces hydrates peut être considérée comme une source de chaleur susceptible de fournir l'énergie nécessaire à la directe des éthers composés, laquelle a généralement lieu pour les acides organiques avec absorption de chaleur. Les acides organiques dégageant moins

de chaleur par leur dissolution dans l'eau que les acides minéraux, on peut, par ces considérations thermiques, expliquer la difficulté qu'il y a d'éthérifier directement les acides organiques et le rôle auxiliaire que jouent vis à vis d'eux les acides minéraux. (Berthelot.)

Il faut rapporter à l'action des acides auxiliaires l'influence qu'exercent les chlorures métalliques sur l'éthérification. Ainsi, on prépare quelquefois les éthers des acides organiques, en chauffant le mélange d'alcool et d'acide avec du bichlorure d'étain, l'éthérification s'opérant avec d'autant plus de facilité que l'équivalent de l'acide est moins élevé. (Girard et Chapoteau.)

Le chlorure d'étain n'est pas le seul chlorure qui puisse être employé à cet effet. Berthelot a expérimenté sur un certain nombre de chlorures alcalins, alcalino-terreux et métalliques qu'il a mis en présence d'alcool absolu (2 mol.) et d'acide acétique (1 mol.); il a observé que la présence des chlorures, en petite quantité, accélère l'éthérification, l'accélération étant d'autant plus marquée que le chlorure est plus facilement décomposable, soit par l'eau, avec formation d'acide chlorhydrique et d'oxychlorure, soit par l'acide acétique avec production d'acide chlorhydrique et d'acétate acide. L'accélération semble donc corrélative de la dose d'hydracide mise en liberté; mais la limite ne semble pas modifiée sensiblement, pas plus qu'elle ne l'est, du reste, par la présence de petites doses d'hydracide. (Berthelot.)

L'action accélératrice des acides auxiliaires s'exerce aussi à basse température. Ainsi, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique ou éthylique, tenant en dissolution de l'acide acétique et maintenu à 0°, Demole a pu obtenir les éthers acétiques correspondants; il a obtenu également du chlorure d'acétyle en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange d'alcool éthylique, d'acide acétique et d'anhydride phosphorique maintenu à 0°. (Demole.)

Réactions secondaires qui prennent naissance dans la formation des éthers oxaliques.

Lorsqu'on prépare les éthers oxaliques par l'action de l'acide oxalique desséché sur les alcools *monoatomiques* primaires, saturés ou non, il se produit en même temps une certaine quantité d'éther formique correspondant (Schidt et Lœwig). L'acide formique qui lui donne naissance provient de la décomposition de l'acide oxalique en acide formique et acide carbonique accompagnés de petites quantités d'oxyde de carbone.

En faisant varier les proportions relatives d'alcool et d'acide, la durée du contact et la température jusqu'à laquelle on pousse la distillation, on fait varier aussi la proportion des deux éthers qui prennent simultanément naissance. Cette production secondaire est maxima, lorsqu'on fait agir sur l'alcool une quantité d'acide oxalique un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour produire l'éther oxalique acide et qu'on fait digérer le mélange pendant quelques jours à 50°-60°, conditions dans lesquelles se forme le maximum d'éther oxalique acide. Étant données des conditions identiques, l'alcool mé-

thylique donne le moins d'éther formique; viennent ensuite les alcools éthylique, propylique, butylique et amylique primaires; la réaction est la même avec les alcools allylique et benzylique, tous deux primaires. La proportion d'éther formique, très faible pour les premiers alcools de la série, va en augmentant à mesure que le point d'ébullition de l'éther oxalique augmente, l'action de la chaleur s'accentuant de plus en plus.

Si l'on compare entre eux les alcools secondaires, on voit que les choses se passent d'une manière entièrement analogue, mais on constate des différences assez considérables lorsqu'on opère comparativement avec deux alcools isomériques, l'un primaire, l'autre secondaire; on observe que ce dernier s'éthérifie beaucoup moins facilement que l'alcool primaire. Ainsi, en faisant agir de l'acide oxalique sec sur un mélange à poids égaux de deux alcools isomères, il se forme de très petites quantités d'oxalate secondaire et une proportion considérable d'oxalate primaire; réaction précieuse dans certains cas où la séparation de deux alcools isomères est presque impossible par distillation fractionnée, comme cela a lieu pour les deux alcools propyliques, car elle permet de séparer intacte la majeure partie de l'alcool secondaire.

L'action de l'acide oxalique desséché sur les alcools tertiaires établit entre ceux-ci et les alcools primaires et secondaires une distinction des plus tranchées; en effet, ils se scindent très nettement en eau et hydrocarbures.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par Menschutkin [1].

Voilà pour le cas où l'acide oxalique est en grand excès. Si, au contraire, c'est l'alcool qui est en excès, on n'observe presque exclusivement que la formation d'éther oxalique neutre : l'éther formique n'apparait qu'à l'état de traces. (Cahours et Demarçay.)

L'action de l'acide oxalique desséché sur les alcools polyatomiques est tout autre et permet de caractériser la polyatomicité d'un alcool.

Nous venons de voir que les éthers formiques des alcools monoatomiques ne se décomposent pas sous l'influence de la chaleur seule, au moins dans les conditions ordinaires, et que dans certaines conditions elles ne prenaient pas naissance. Lorsque l'acide oxalique desséché réagit à chaud sur un alcool polyatomique employé en excès, il y a aussi production d'une formine; mais celle-ci se décompose sous l'influence de la chaleur seule, en donnant naissance à de l'acide carbonique et à de l'oxyde de carbone en proportions variables suivant les phases de l'expérience, ainsi qu'à des produits de réduction de l'alcool et à de l'acide formique dont une partie distille inaltérée.

Cette réaction, découverte par Berthelot en expérimentant sur la glycérine, a été étudiée par Tollens et Henninger et appliquée par Lorin aux alcools tétratomiques, pentatomiques et hexatomiques; elle serait, d'après ce dernier, un moyen commode de déterminer la fonction polyatomique d'un alcool [2]. Avec la glycérine, cette production d'acide carbonique et d'oxyde de carbone coïncidant avec la mise en liberté d'acide formique, est pour ainsi dire indéfinie, ou du moins n'est limitée que par la déconcentration des liquides, tandis que pour

1. Voir Généralités. *Influence de l'isomérie des alcools sur l'éthérification.*
2. Pour plus de détails, voir *Encyclopédie chimique*, — *Alcools*.

les alcools tétra, penta et hexatomiques, la limite est bien plus tôt atteinte, par suite des réactions secondaires (Lorin).

La réduction des alcools polyatomiques effectuée sous cette influence peut se formuler ainsi : un alcool polyatomique descend à chaque réduction de deux rangs dans son atomicité. C'est ainsi que le glycol diatomique fournit l'hydrocarbure correspondant ; la glycérine triatomique fournit l'alcool allylique monoatomique, l'érythrite tétratomique fournit un glycol $C^8H^4(H^2O^2)^2$ et un carbure C^8H^6 ou $C^4H^4(C^4H^2)$ l'éthyl-acétylène.

La formation préalable des formines est nécessaire pour opérer cette réduction ; lorsqu'on se place dans des conditions telles qu'elle soit impossible, la réduction n'a pas lieu. (Henninger.)

§ II

ACTION DES ACIDES NAISSANTS SUR L'ALCOOL LIBRE

1° On distille un mélange d'alcool et d'acide sulfurique avec le sel de l'acide que l'on veut éthérifier. L'acide sulfurique met en liberté cet acide avec dégagement de chaleur et il en détermine au moment même l'éthérification.

2° En mettant en présence de l'alcool les chlorure, bromure, iodure de phosphore, ceux-ci réagissent sur les éléments de l'eau que renferme l'alcool et produisent un dégagement d'acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique naissants, lesquels donnent lieu à la formation des éthers correspondants.

$$PCl^5 + 2\,C^4H^6O^2 = 2\,C^4H^4(HCl) + PCl^3O^2 + H^2O^2.$$
$$PI^3 + 3\,C^4H^6O^2 = 3\,C^4H^4(HI) + PO^5,3HO.$$

3° En général les chlorures acides donnent naissance à l'éther qui correspond au radical acide oxygéné qu'ils renferment. C'est ainsi que le chlorure de sulfuryle $S^2O^4Cl^2$, le chlorure de bore BCl^3, le chlorure de silicium Si^2Cl^4, en réagissant sur l'alcool ordinaire, fournissent respectivement les éthers sulfurique, borique, silicique :

$$S^2Cl^2O^4 + 2\,C^4H^6O^2 = (C^4H^4)^2S^2H^2O^8 + 2HCl\ ^1.$$
$$BCl^3 + 3\,C^4H^6O^2 = (C^4H^4)^3BO^3,3HO + 3HCl.$$
$$Si^2Cl^4 + 4\,C^4H^6O^2 = (C^4H^4)^4Si^2O^4,4HO + 4HCl\ ^2.$$

4° La règle précédente s'applique aussi aux chlorures des acides organiques.

1. La réaction se passe, d'après Behrend, en deux temps : 1° le chlorure de sulfuryle réagit sur l'alcool avec formation de chlorure éthylsulfurique ou éther chlorosulfurique : $S^2O^4Cl^2 + C^4H^6O^2 = HCl + C^4H^4(S^2HClO^6)$; 2° cet éther chlorosulfurique réagit sur un excès d'alcool et donne naissance à l'éther sulfurique neutre :

$$C^4H^4(S^2HClO^6) + C^4H^6O^2 = (C^4H^4)^2S^2H^2O^8 + HCl.$$

Claesson a formellement contredit ces résultats. D'après lui, c'est non pas le chlorure de sulfuryle $S^2O^4Cl^2$, mais la chlorhydrine sulfurique S^2HClO^6 qui, par sa réaction sur l'alcool, donne naissance à l'éther chlorosulfurique $(C^4H^4)S^2HClO^6$, et celui-ci ne forme pas d'éther sulfurique neutre même sous l'influence d'un excès d'alcool

2. Si = 14.

Ainsi, le chlorure d'acétyle réagit sur l'alcool ordinaire, en donnant de l'éther acétique.

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + HCl.$$

Toutes ces réactions ayant lieu avec dégagement de chaleur, c'est l'énergie mise en jeu pendant leur accomplissement qui concourt à la formation des éthers.

§ III

ACTION ENTRE LES ACIDES ET L'ALCOOL NAISSANTS

C'est en vertu d'une action du même genre que le chlorure acétique, mis en présence de l'alcoolate de sodium, donne immédiatement de l'éther acétique et du chlorure de sodium. Il y a mise en liberté simultanée des deux corps qui s'unissent à l'état naissant, et développement d'une somme d'énergie considérable qui explique la vivacité de la réaction.

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^5NaO^2 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + NaCl.$$

§ IV

FORMATION DES ÉTHERS PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION.

Ce procédé de formation rapproche beaucoup les éthers des sels proprement dits. Indéfiniment varié dans ses applications, il peut en principe être ramené à un petit nombre de cas principaux.

Il consiste à faire réagir un dérivé éthéré de l'alcool sur un sel de l'acide que l'on veut éthérifier. On choisit l'éther de façon que l'acide qui entre dans sa composition puisse former avec la base du sel employé un autre sel fixe; quant au sel, on donne la préférence au sel de potasse, ou mieux, lorsque c'est possible, au sel d'argent.

$$C^4H^4(HCl) + KHS^2 = KCl + C^4H^4(H^2S^2).$$

$C^4H^4(HCl)$	KHS^2	KCl	$C^4H^4(H^2S^2)$
Éther éthylchlorhydrique.	Sulfhydrate de sulfure de potassium.	Chlorure de potassium.	Mercaptan éthylique ou éther éthylsulfhydrique acide.

$$2\,C^4H^4(HCl) + 2\,KS = 2\,KCl + (C^4H^4)^2(H^2S^2).$$

$2\,C^4H^4(HCl)$	$2\,KS$	$2\,KCl$	$(C^4H^4)^2(H^2S^2)$
Éther éthylchlorhydrique.	Sulfure de potassium.	Chlorure de potassium.	Éther éthylsulfhydrique neutre.

$$(C^6H^4)^2C^4H^2O^8 + 2\,CaCl = 2\,C^6H^4(HCl) + C^4Ca^2O^8.$$

$(C^6H^4)^2C^4H^2O^8$	$2\,CaCl$	$2\,C^6H^4(HCl)$	$C^4Ca^2O^8$
Ether allyloxalique.	Chlorure de calcium.	Éther allylchlorhydrique.	Oxalate de chaux.

$$\underbrace{C^4H^4(S^2HKO^8)}_{\text{Éthylsulfate de potassium.}} + \underbrace{C^{14}H^5KO^4}_{\text{Benzoate de potassium.}} = \underbrace{C^4H^4(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Éther éthyl-benzoïque.}} + \underbrace{S^2K^2O^8}_{\text{Sulfate de potassium.}}.$$

$$\underbrace{C^4H^4(HI)}_{\text{Éther éthyl-iodhydrique.}} + \underbrace{C^4H^3AgO^4}_{\text{Acétate d'argent.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther éthyl-acétique.}} + \underbrace{AgI}_{\text{Iodure d'argent.}}$$

Cette dernière méthode (action d'un iodure alcoolique sur le sel d'argent de l'acide à éthérifier) est due à Würtz ; elle est susceptible d'une application générale et a permis de préparer des éthers fort rares avec de faibles quantités des corps générateurs.

Dans ces différents procédés, on mélange les deux corps et on les chauffe ensemble soit en vase clos, soit dans un appareil distillatoire, pour achever par l'application d'une température convenable la réaction commencée à froid; quelquefois, surtout dans la méthode des sels d'argent, la réaction s'effectue complètement à la température ordinaire sans qu'on ait besoin d'employer la chaleur ; souvent même la réaction est si vive que le mélange doit être fait avec des précautions spéciales, soit en refroidissant les corps, soit en diluant l'un d'eux dans l'éther ordinaire.

La réaction terminée, on sépare l'éther formé soit en le chassant par distillation, soit en l'extrayant par un dissolvant approprié que l'on évapore ensuite.

Quelquefois les deux composés, au lieu d'être simplement mélangés et soumis à la distillation sèche, sont préalablement dissous dans l'eau, l'alcool qui doit être éthérifié, l'éther ordinaire ou un autre liquide non susceptible de réagir; ces dissolvants volatils accompagnent alors l'éther dans le produit de la distillation; on l'en débarrasse par des méthodes convenables, particulières à chaque éther.

C'est encore dans les principes de la thermochimie qu'il faut chercher l'explication de ces phénomènes.

Pour qu'une double décomposition soit possible immédiatement, entre composés stables, non dissociés, il faut que la somme totale des diverses réactions chimiques effectuées simultanément soit un dégagement de chaleur. Cette condition est remplie dans les réactions que nous avons citées plus haut, comme elle l'est dans celle qui donne naissance aux éthers mixtes (réaction d'un alcoolate alcalin sur un éther iodhydrique).

En effet, la réaction :

$$C^4H^4(HI) + C^4H^3AgO^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + AgI$$

dégage à la température ordinaire $+ 36^{cal},5$.

Avec $C^4H^4(HI)$ et $C^4H^3KO^4$, la chaleur dégagée se réduit à $+ 1^{cal},7$; avec $C^4H^4(HCl)$ liquide et $C^4H^3KO^4$ à $+ 4^{cal},4$.

Ces quantités sont toutes positives : aussi la réaction a-t-elle toujours lieu. Mais elle est bien plus rapide et elle s'opère à une température bien plus basse avec les éthers iodhydriques et les sels d'argent qu'avec les autres systèmes, ce qui est conforme à la relation qui existe entre l'accélération des réactions ana

logues et la grandeur des quantités de chaleur qu'elles dégagent. C'est à cela qu'il faut attribuer la supériorité de cette méthode.

Soit encore la double décomposition entre un éthyl-sulfate et le sel d'un acide organique. La réaction :

$$C^4H^4(S^2HNaO^8) + C^4H^3NaO^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + S^2Na^2O^8$$

dégage $+ 9^{cal},5$. La suivante, où le sulfovinate de baryum remplace celui de sodium

$$C^4H^4(S^2HBaO^8 + C^4H^3BaO^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + S^2Ba^2O^8$$

dégage $+ 17^{cal},0$.

Citons encore quelques réactions qui peuvent être considérées soit comme une double décomposition analogue aux précédentes, soit comme le déplacement d'un élément haloïde par un autre dans la molécule d'un éther, et qui s'accomplissent également en vertu du dégagement de chaleur qu'elles provoquent : ainsi la métamorphose de l'éther iodhydrique en éther chlorhydrique dégage, lorsqu'elle est effectuée sous l'influence :

du chlorure d'argent : $C^4H^4(HI) + AgCl = C^4H^4(HCl) + AgI$. . . . . $+ 6^{cal},8$
du chlorure de mercure : $C^4H^4(HI) + HgCl = C^4H^4(HCl) + HgI$. . . . . $+ 7^{cal},5$
du chlorure cuivreux : $C^4H^4(HI) + Cu^2Cl = C^4H^4(HCl) + Cu^2I$. . . . . $+ 5^{cal},1$

Ce n'est donc pas la volatilité ou l'insolubilité des produits formés qui détermine le sens de la réaction, mais bien la supériorité thermique du système qui prend naissance et provoque leur formation. (Berthelot.)

§ V

FORMATION DES ÉTHERS PAR ADDITION

Jusqu'à présent nous n'avons parlé que des procédés de formation des éthers par substitution ou double décomposition. Nous donnons dans ce paragraphe quelques exemples de modes de formation par fixation d'un acide sur un carbure incomplet. Mais ces méthodes sont loin de pouvoir, comme les précédentes, être susceptibles d'une généralisation aussi absolue.

Ainsi on prépare les éthers d'hydracides par fixation directe d'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sur un carbure éthylénique $C^{2n}H^{2n}$.

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} + HCl = \underbrace{C^4H^5Cl.}_{\text{Éther éthylchlorhydrique.}}$$

$$\underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}} + HCl = \underbrace{C^{10}H^{11}Cl.}_{\text{Éther amylchlorhydrique.}}$$

Ce procédé ne fournit d'éthers primaires que dans le cas de l'éthylène ; avec les homologues de cet hydrocarbure, l'éther formé est secondaire et quelquefois tertiaire.

En unissant directement l'éthylène à l'acide sulfurique on obtient l'acide éthylsulfurique

$$C^4H^4 + S^2H^2O^8 = C^4H^4(S^2H^2O^8),$$

mais cette réaction doit être effectuée dans des conditions toutes spéciales et n'a pas été généralisée. (Berthelot.)

Les monochlorhydrines des glycols se préparent en fixant les éléments de l'acide hypochloreux sur un carbure éthylénique

C^6H^6	+	ClO,HO	=	$C^6H^4(H^2O^2)(HCl)$
Propylène.		Ac. hypochloreux.		Monochlorhydrine du glycol propylénique.
C^8H^8	+	ClO,HO	=	$C^8H^6(H^2O_2)(HCl)$
Isobutylène.		Ac. hypochloreux.		Monochlorhydrine du glycol isobutylénique.

(Henry.)

Les éthers bisubstitués de la glycérine prennent naissance lorsqu'on traite les composés allyliques par l'acide hypochloreux : cette formation a lieu par addition directe

$C^6H^4(HCl)$	+	ClO,HO	=	$C^6H^2(HCl)(HCl)(H^2O^2)$
Ether allylchlorhydrique.		Acide hypochloreux.		Dichlorhydrine.
$C^6H^4(HBr)$	+	ClO,HO	=	$C^6H^2(HBr)(HCl)(H^2O^2)$
Ether allylbromhydrique.		Acide hypochloreux.		Chlorhydrobromhydrine.
$C^6H^4(C^4H^6O^2)$	+	ClO,HO	=	$C^6H^2(C^4H^6O^2)(HCl)(H^2O^2)$
Ether allyléthylique.		Acide hypochloreux.		Ethylmonochlorhydrine.

(Henry.)

A la suite de ces procédés généraux de préparation des éthers, il faut encore citer un certain nombre de réactions qui ne sont à proprement parler que des procédés de transformation des corps générateurs, et des méthodes applicables seulement à des cas particuliers.

C'est ainsi que l'on obtient : par oxydation, les éthers sulfureux au moyen des éthers sulfhydriques ; par réduction, certains iodures alcooliques secondaires à l'aide des alcools polyatomiques, l'éther acrylique à l'aide de l'éther bromopropionique ; par hydrogénation, l'éther propionique dérivé de l'éther acrylique ; par substitution, les éthers chlorhydriques des alcools saturés de la série grasse [1], etc.

1. On les prépare en traitant par le chlore les carbures forméniques mais il ne se forme d'éthers primaires que dans le cas du formène et de l'hydrure d'éthylène ; les homologues de ces carbures fournissent presque toujours des éthers secondaires ou tertiaires.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ÉTHERS

§ 1.

ÉTHERS FORMÉS PAR L'UNION DES ALCOOLS ENTRE EUX

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Ces éthers, lorsqu'ils sont liquides, sont plus légers que l'eau. Ils sont insolubles ou très peu solubles dans ce véhicule.

Dans la série grasse on remarque que leur point d'ébullition est situé, pour les premiers termes, plus bas que celui de leurs composants; à partir de l'alcool amylique cette règle s'intervertit. Dans la série aromatique on n'observe pas de régularité semblable.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Ces éthers sont très stables, et la séparation des deux radicaux alcooliques qu'ils renferment ne s'effectue qu'avec difficulté et sous l'influence de réactions énergiques.

Ainsi, traités par l'acide sulfurique concentré, ils reproduisent les éthers sulfuriques acides correspondant aux générateurs; le perchlorure de phosphore agit de même en donnant naissance aux éthers chlorhydriques; chauffés à 100° avec des solutions saturées d'acide chlorhydrique ou d'acide iodhydrique, ils donnent également les éthers chlorhydriques et iodhydriques correspondant aux générateurs

$$\left\{\begin{array}{l} C^2H^2(C^4H^6O^2) + 2S^2H^2O^8 = C^2H^2(S^2H^2O^8) + C^4H^4(S^2H^2O^8) + H^2O^2 \\ C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2S^2H^2O^8 = 2[C^4H^4(S^2H^2O^8)] + H^2O^2 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} C^2H^2(C^4H^6O^2) + 2HCl = C^2H^2(HCl) + C^4H^4(HCl) + H^2O^2 \\ C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2HCl = 2[C^4H^4(HCl)] + H^2O^2 \end{array}\right.$$

Les agents oxydants tels que l'acide azotique, l'acide chromique, dédoublent la molécule et donnent les produits d'oxydation qui dérivent de chacun des composants.

L'acide iodhydrique, à 280°, agit comme hydrogénant et fournit les deux carbures d'hydrogène saturés correspondant aux générateurs

$$C^2H^2(C^4H^6O^2) + 4\,HI = C^2H^4 + C^4H^6 + H^2O^2 + 4\,I$$
$$C^4H^4(C^4H^6O^2) + 4\,HI = 2C^4H^6 + H^2O^2 + 4\,I$$

Le chlore réagit vivement sur ces éthers et fournit, en opérant dans les conditions convenables, toute une série régulière de produits de substitution. Ces dérivés peuvent dans certains cas échanger leur chlore contre des radicaux de nature très variée. Ces sortes d'échanges n'ont guère d'exemples connus que dans le cas de l'éther éthylique proprement dit : ils seront exposés à propos des dérivés chlorés de ce corps, mais ne sauraient être érigés en règle générale.

Le sodium est sans action sur eux, et ne dégage pas d'hydrogène s'ils sont bien exempts d'alcool et d'eau.

Les acides étendus, les alcalis, l'ammoniaque, l'anhydride phosphorique, sont également sans action sur eux à la température ordinaire.

Chauffés à la température de 150°, en vase clos, avec l'acide sulfurique étendu, les éthers des alcools primaires non saturés ou des alcools secondaires sont décomposés en leurs générateurs; chez les alcools primaires cette décomposition ne s'effectue qu'à la température de 180° et encore est elle à peine appréciable.

L'acide iodhydrique gazeux et sec réagit entre 0° et 4° sur les éthers proprement dits en formant de l'alcool ainsi qu'un éther iodhydrique de cet alcool

$$C^4H^4(C^4H^6O^2) + HI = C^4H^6O^2 + C^4H^4(HI)$$

et sur les éthers mixtes en formant un éther iodhydrique correspondant au radical hydrocarboné le moins riche en carbone, tandis que l'alcool correspondant au radical hydrocarboné le plus riche en carbone est mis en liberté.

$$C^2H^2(C^4H^6O^2) + HI = C^2H^2(HI) + C^4H^6O^2$$
$$C^4H^4(C^{10}H^{12}O^2) + HI = C^4H^4(HI) + C^{10}H^{12}O^2.$$

(Silva.)

Les éthers de cette classe forment avec quelques chlorures métalliques, par union directe, des combinaisons cristallisées.

§ II.

ETHERS FORMÉS PAR L'UNION DES ALCOOLS AVEC LES ACIDES

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Parmi les propriétés physiques des éthers, quelques-unes peuvent être prévues, dans une certaine mesure, par la connaissance de celles des corps générateurs.

Dans les éthers, les deux composants sont unis par des affinités peu éner-

giques qui ne donnent lieu dans l'acte de la combinaison qu'à de faibles dégagements de chaleur; leurs propriétés fondamentales subsistent donc à peine modifiées dans le composé, et les propriétés de celui-ci peuvent en général être calculées avec une approximation au moins égale à celle que donne la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques: il suffit, pour cela, de comparer les corps qui se combinent et ceux qui s'éliminent, avec le corps auquel ils donnent naissance.

Nous examinerons à ce point de vue le volume et le poids spécifiques, les chaleurs de formation et de décomposition, les propriétés optiques, les points de fusion et d'ébullition.

Quant aux autres propriétés telles que les caractères organoleptiques, l'état physique, la solubilité dans les divers réactifs, la dilatation, la conductibilité calorifique et électrique, le pouvoir rotatoire, elles ne sauraient faire l'objet d'une généralisation absolue, à cause de la grande variété qui existe dans les propriétés des générateurs et qui se fait sentir dans les composés d'une façon prépondérante.

Volume spécifique. — On nomme volume spécifique d'un corps le quotient de son équivalent par sa densité.

Le volume spécifique d'un éther est égal à la somme des volumes spécifiques de l'alcool et de l'acide, ou des deux alcools, diminuée du volume spécifique de l'eau éliminée.

Voici sur quels principes repose cette proposition.

Quand deux corps se combinent, la somme des volumes qu'ils occupaient d'abord éprouvera une contraction ou une dilatation d'autant plus faible qu'il s'agira d'affinités moins actives, de réactions donnant lieu à un moindre dégagement de chaleur.

Or, ainsi que nous venons de le dire, c'est précisément le cas des combinaisons éthérées : le volume du composé tend donc à être égal à la somme des volumes des corps générateurs diminuée du volume des corps éliminés : $v = v + v' - v''$. Or ces divers volumes étant proportionnels aux volumes spécifiques on peut étendre à ceux-ci la relation appliquée à ceux-là.

Voici quelques exemples empruntés à Kopp :

Le volume spécifique de l'éther ordinaire :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^4(C^4H^4O^4)$$

est représenté par le nombre.	$106 = V$	106,0	Différence = 1,4
Or le volume spécifique de l'alcool $= 62,2 \times 2 =$	$124,4 = v + v'$		
Et le volume spécifique de l'eau $=$	$18,8 = v''$		
	$105,6 = V_1$	105,0	

Le volume spécifique de l'éther acétique :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^4H^4(C^4H^4O^4)$$

est représenté par le nombre = ...	107,4 = V	107,4	Différence 0,5
Or le volume spécifique de l'alcool = ...	62,2 = v		
Celui de l'acide acétique = ...	63,5 = v'		
	125,7		
Celui de l'eau = ...	18,8 = v''		
	106,9 = V_1	106,9	

Dans ces deux exemples, on a comparé les volumes pris à la température de l'ébullition. En voici d'autres où la comparaison est effectuée à l'aide des densités prises à la température ordinaire, ce qui est moins exact.

Le volume spécifique de la monoacétine :

$$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^6H^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^4)$$

est représenté par le nombre.	112,0 = V	112,0	Différence = 1,6
Or le volume spécifique de la glycérine = ...	71,9 = v		
Celui de l'acide acétique = ...	56,5 = v'		
	128,4		
Celui de l'eau = ...	18, = v''		
	110,4 = V_1	110,4	

Le volume spécifique de la triacétine.

$$C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 - 3H^2O^2 = C^6H^2(C^4H^4O^4)^3$$

est représenté par le nombre.	186,0 = V	186,0	Différence 0,3
Or le volume spécifique de la glycérine = ...	71,9 = v		
Celui de l'acide acétique = 3 × 56,5 = ...	169,5 = v'		
	241,4		
Celui de l'eau = 3 × 18 = ...	54,0 = v''		
	187,4 = V_1	187,4	

Comme autre relation, on remarque en comparant les termes successifs d'une même série homologue, que les volumes spécifiques augmentent de 22 pour chaque accroissement de C^2H^2 dans la formule. Cette remarque n'est d'ailleurs pas particulière aux éthers, elle s'applique à un grand nombre d'autres corps, pourvu qu'ils soient pris dans une série de corps analogues entre eux (Kopp).

D'apès Schiff, les résultats de l'expérence et ceux du calcul ne concorderaient exactement que dans le cas où les deux générateurs de l'éther sont voisins par leurs propriétés ou par leur origine (acide formique et alcool méthylique, acide acétique et alcool éthylique, acide valérique et alcool amylique, etc...). Lorsqu'on examine les éthers du type $C^{2n}H^{2n}O^4$, et que de la somme des volumes spécifiques des composants on retranche le volume spécifique de l'éther, on trouve pour le volume spécifique de l'eau, au lieu de 18,8, un nombre qui varie de 8,85 à 24,6 ; ce nombre est d'autant plus faible que le poids moléculaire de l'alcool est plus élevé, et, d'après lui, la loi n'est qu'approchée.

Relation entre les points d'ébullition et les volumes spécifiques, Si l'on appelle M le poids moléculaire d'une substance organique liquide, α son coefficient moyen de dilatation, d son poids spécifique à 0°, n le nombre d'atomes compris dans la molécule de la combinaison, et T sa température *absolue* d'ébullition, on a pour les acides en $C^{2n}H^{2n}O^4$ et pour leurs éthers $C^{2n}H^{2n}O^4$ la relation :

$$\frac{M.\,\alpha.\,T}{d} = n.C$$

dans laquelle C exprime une constante dont la valeur croît avec le poids moléculaire, tout en restant comprise entre 3,1 et 3,7 (Wiebe — Staedel).

Densité. La connaissance du volume spécifique d'un corps mesuré directement conduit immédiatement à sa densité.

On peut ainsi calculer la densité d'un éther à $\frac{1}{20}$ près de sa valeur réelle, et souvent avec une approximation plus grande.

On ne saurait d'ailleurs prétendre à plus d'exactitude, car en somme, l'hypothèse fondamentale ne peut être regardée comme vraie d'une manière absolue, le volume spécifique variant avec l'état moléculaire et avec la température.

Pour ce qui est de l'influence de la température sur ces deux constantes physiques, Kopp avait cru s'y soustraire en comparant les volumes des corps à leur température d'ébullition. Les résultats ainsi obtenus sont, il est vrai, plus voisins des résultats expérimentaux ; mais, comme l'a fait observer Is. Pierre, ceci suppose entre les tensions de vapeur des corps et leurs coefficients de dilatation l'existence de certaines relations peu probables, si ce n'est peut-être d'une manière approximative et analogue à la loi de Dulong. (Berthelot.)

Chaleur spécifique moléculaire. C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température d'une molécule d'un corps ; on l'obtient en multipliant le poids moléculaire du corps par sa chaleur spécifique.

Elle est donnée par le calcul de la même manière que le volume spécifique ; elle est égale, ou tout au moins très sensiblement égale, à la somme des chaleurs spécifiques moléculaires de l'acide et de l'alcool générateurs diminuée de celle de l'eau éliminée.

Soit l'éther acétique :

La chaleur spécifique moléculaire de l'alcool = ...	28,29
Celle de l'acide acétique = ...	30,54
	58,83
Celle de l'eau = ...	18,
Chaleur spécifique moléculaire calculée.	40,83
— — trouvée	43,65 (Kopp.)

La chaleur spécifique moléculaire de l'éther éthylformique est 37,9 (Berthelot et Ogier) ; le calcul indique 34,7.

Ce rapprochement s'étend aux éthers formés par l'union de deux alcools. Soit l'éther ordinaire :

La chaleur spécifique moléculaire des deux molécules d'alcool =	56,58
Celle de l'eau = ...	18,
Chaleur spécifique moléculaire calculée.	38,58
— — trouvée.	37,22 (Kopp).

Les éthers isomères ou métamères ont des chaleurs spécifiques moléculaires voisines; il en est de même des éthers formés par des substitutions analogues, tels que les éthers d'hydracides dérivés d'un même alcool. Mais il arrive parfois que cette relation est troublée au voisinage des points d'ébullition par la variation rapide que subit la chaleur spécifiques avec la température : c'est d'ailleurs cette variation qui fait que cette loi n'est qu'approchée, même aux températures relativement basses. (Berthelot).

Chaleur de formation. Elle est égale à la somme des chaleurs de formation de l'acide et de l'alcool diminuée de celle de l'eau.

Les éthers formés avec le moindre dégagement de chaleur sont les plus faciles à saponifier.

Considère-t-on la formation des éthers à partir de l'alcool et de l'acide, on voit que chez les éthers des acides minéraux *énergiques* cette formation correspond à un dégagement de chaleur, et que chez les éthers des acides minéraux *faibles*, et surtout chez les éthers des acides organiques, elle correspond à une absorption de chaleur.

A cette opposition dans les phénomènes calorifiques, correspondent des différences analogues dans le travail nécessaire pour décomposer les deux classes d'éthers : c'est ce que l'expérience confirme, car on verra plus loin que le dédoublement régulier des éthers d'hydracides, par exemple, est beaucoup plus difficile à réaliser que celui des éthers des acides gras. La formation des éthers mixtes est accompagnée par une absorption de chaleur, et réciproquement leur dédoublement répond à un dégagemont de chaleur.
(Berthelot.)

Chaleur de combustion. Elle est très voisine de la somme des chaleurs de combustion de l'alcool et de l'acide, l'eau, corps entièrement brûlé, n'intervenant pas dans le calcul. (Favre et Silbermann.)

En examinant un très grand nombre de déterminations, on voit que les chaleurs de combustion de tous les éthers formés par les acides gras proprement dits (y compris l'acide formique) sont un peu plus grandes que les sommes des chaleurs de combustion de l'acide et de l'alcool générateurs; il y a donc un travail négatif, c'est-à-dire une absorption de chaleur, effectué lors de la transformation du système initial, alcool et acide, dans le système final, éther et eau. C'est la démonstration, sous une autre forme, de la proposition précédente. (Berthelot.)

Indices de réfraction. Le pouvoir réfringent moléculaire [1] d'un éther est égal

1. Soit D la densité d'un corps, n son indice de réfraction et E son équivalent ; le pouvoir

à la somme de ceux de l'alcool et de l'acide diminuée de celui de l'eau éliminée. Les éthers isomères ou métamères possèdent des pouvoirs réfringents moléculaires très-voisins. (Landolt).

Point d'ébullition. — Il existe entre les points d'ébullition des éthers pris dans des séries homologues, un certain nombre de relations assez régulières qui ont été mises en évidence par Kopp. On peut résumer ainsi les propositions qu'il a formulées :

1. Dans une même série homologue formée par l'union d'un même acide avec divers alcools, un terme contenant nC^2H^2 de plus ou de moins qu'un autre terme de la même série possède un point d'ébullition supérieur ou inférieur de n19° en moyenne (de 18° à 21°,8). Si l'acide est polyatomique, cette différence doit être multipliée par l'atomicité de l'acide; ainsi, pour les éthers boriques, Councler a vérifié sur un certain nombre d'entre eux qu'elle devait être triplée.

2. Dans l'union d'un même alcool avec différents acides homologues de la même série, on observe d'un terme à l'autre une différence constante de même valeur que la précédente.

3. Si l'on compare les points d'ébullition des combinaisons formant les termes correspondants dans des séries homologues différentes, on constate une même différence des points d'ébullition pour la même différence de formules.

Ainsi, un acide bout, en moyenne, à une température supérieure de 63° (60° à 65°) au point d'ébullition de son éther méthylique, de 43° (40° à 45°) au point d'ébullition de son éther éthylique, de 18° (15° à 20°) au point d'ébullition de son éther amylique.

Dans les éthers formés par l'union de deux molécules d'alcool, on observe les mêmes différences si l'on considère l'une d'elles comme jouant le rôle d'acide. Ainsi l'éther éthylique bout à 44° plus bas que l'alcool éthylique, l'éther métyl-amylique à 63° plus bas que l'alcool amylique : ce serait une preuve à l'appui de la théorie de Williamson.

4. Le point d'ébullition d'un éther de formule $C^{2n}H^{2n}O^4$ est inférieur de 82° environ à celui de l'acide isomère $C^{2n}H^{2n}O^4$.

Ces relations différentielles sont la conséquence d'une relation plus générale qu'on peut formuler ainsi : 1° Un corps renfermant nC^2 de plus ou de moins qu'un autre possède un point d'ébullition supérieur ou inférieur de $n \times 14°5$ 2° Un corps contenant nH^2 de plus ou de moins qu'un autre possède un point d'ébullition supérieur ou inférieur de $n \times 5°$. 3° Il s'ensuit que les corps différant de l'un à l'autre de nC^2H^2, c'est-à-dire les corps homologues, possèdent des points d'ébullition qui diffèrent les uns des autres de $n \times 19°,5$.

On s'est servi de ces lois pour prévoir ou pour rectifier empiriquement la température d'ébullition de substances non encore isolées ou peu connues, ou

réfringent spécifique est égal à $\frac{n-1}{D}$, et le pouvoir réfringent moléculaire au produit de cette quantité par l'équivalent, soit à $\frac{E}{D}(n-1)$, ou ce qui revient au même à $V(n-1)$, V étant le volume spécifique (Landolt)

trop peu abondantes pour qu'il fût possible de déterminer cette température avec une suffisante exactitude.

Mais, bien qu'elles séduisent au premier abord, à cause de leur apparence de généralité, elles ne doivent être considérées que comme empiriques et propres à fournir des applications utiles dans la pratique; car, alors même qu'elles seraient l'expression d'une loi réelle plus générale encore, on ne doit pas espérer en déduire des résultats absolus pour divers motifs : en effet, le point d'ébullition d'un corps dépend d'une foule de variables qui n'ont aucun rapport avec son équivalent. C'est ainsi qu'il varie avec la tension de vapeur, et que celle-ci varie à son tour suivant des lois individuelles ; il ne saurait y avoir de comparaison, par exemple, entre le point d'ébullition de corps tels que l'eau, qui prennent immédiatement une densité de vapeur proportionnelle à leur équivalent, et celui de corps, tels que l'acide acétique, qui ne prennent l'état gazeux parfait qu'à une température beaucoup plus haute; enfin il varie avec l'état moléculaire, l'isomérie, etc....

Is. Pierre a attaqué ces lois à un autre point de vue.

En comparant entre elles un très grand nombre de données relatives à des séries très-différentes et contenant un très grand nombre de termes, il a remarqué que, suivant les séries, les éthers chlorhydriques homologues, offraient des différences variant de 35° à 22° (moyenne 28°), les éthers propioniques de 10°,7 à 25° (moyenne = 17°), tandis que pour les éthers acétiques et les éthers valériques elle était de 18°,2 à 19°,2 en moyenne; c'est-à-dire que, pour les séries renfermant des corps comparables entre eux quant à leurs propriétés, et pour les termes extrêmes de ces séries, elle se vérifiait avec une suffisante exactitude; tandis qu'au contraire, pour les termes moyens ou pour des composés non comparables entre eux, les différences peuvent présenter un écart de 80 à 100 pour 100.

En résumé, elles ne sont suffisamment approchées que pour les corps réellement homologues, tels que les alcools normaux, les acides et les éthers qui en dérivent comparés entre eux, la série des alcools secondaires ou tertiaires engendrés par un système de réactions analogues, etc.; de sorte qn'au lieu d'une loi générale, il faut se contenter d'un certain nombre de lois particulières affectant des séries déterminées.

Point de fusion. — Des régularités analogues peuvent être signalées relativement aux points de fusion, mais seulement encore en comparant des corps voisins par leurs propriétés, et en se contentant de lois particulières. Voici quelques exemples :

Soient les éthers formés par l'alcool éthylique avec les différents acides gras : à mesure que l'équivalent de ceux-ci s'élève, le point de fusion de l'éther monte également :

L'éther	laurique.	$C^4H^4(C^{24}H^{24}O^4)$	fond à	$-10°$
—	margarique..	$C^4H^4(C^{32}H^{32}O^4)$	—	$+24°$
—	stéarique..	$C^4H^5(C^{36}H^{36}O^4)$	—	$+33°$
—	arachique.	$C^4H^4(C^{40}H^{40}O^4)$	—	$+50°$
—	cérotique.	$C^4H^4(C^{54}H^{54}O^4)$	—	$+60°$

Au contraire, dans la série des éthers formés par l'union des divers alcools avec un même acide gras, l'acide stéarique dans ce cas particulier, les points de fusion s'abaissent d'abord pour se relever ensuite :

L'éther méthylstéarique.	$C^2H^2(C^{36}H^{36}O^4)$	fond à	$+37°$
— éthylstéarique.	$C^4H^4(C^{36}H^{36}O^4)$	—	$+33°$
— amylstéarique.	$C^{10}H^{10}(C^{36}H^{36}O^4)$	—	$+11°$
. . . .			
— cétylstéarique..	$C^{32}H^{32}(C^{36}H^{36}O^4)$	—	$+55°$

On connaît d'ailleurs trop peu d'exemples, à cause des difficultés que présente la préparation de ces corps, pour pouvoir essayer d'en tirer une loi générale.

Dans la série aromatique, l'élévation ou l'abaissement régulier des points de fusion ou d'ébullition des termes isomères *ortho*, *para* et *méta*, entraîne généralement une élévation ou un abaissement correspondant assez régulier des points de fusion ou d'ébullition de leurs combinaisons éthérées.

Température critique. Entre la température critique T d'un éther composé de la formule $C^{2n}H^{2n}O^4$ et son point d'ébullition t, il existe la relation :

$$T = t + 182°,3.$$

Les éthers de même formule brut et de constitution analogue (acétate de butyle, propionate de propyle, butyrate d'éthyle) ont sensiblement la même température critique.

Entre les températures critiques de deux éthers composés homologues, il existe la même différence qu'entre les points d'ébullition des mêmes corps.

La différence entre les températures critiques de deux éthers d'un même acide est égale à celle des points d'ébullition des alcools correspondants; la différence entre les températures critiques de deux éthers d'un même alcool est égale à celle des points d'ébullition des acides correspondants.

(Pawlewski.)

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

ACTION DES RÉACTIFS SUR LES ÉTHERS

Hydrogène. — La seule réaction réductrice exercée par l'hydrogène sur les éthers en général est celle qui résulte de l'hydrogène naissant fourni par l'acide iodhydrique à 280°.

Lorsqu'on chauffe un alcool monoatomique avec l'acide iodhydrique à 100°-150°, l'éther iodhydrique correspondant prend naissance en vertu de l'équation :

$$C^4H^4(H^2O^2) + HI = C^4H^4(HI) + H^2O^2.$$

Si l'alcool est polyatomique et du type $C^{2n}H^{2n+2}O^m$, il se forme l'iodure d'un alcool secondaire $C^{2n}H^{2n+2}O^2$ et un nombre de molécules d'eau égal à l'atomicité de l'alcool :

$$\underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^3}_{\text{Glycérine.}} + 5HI = \underbrace{C^6H^6(HI)}_{\text{Iodure d'isopropyle.}} + 3H^2O^2 + 2I^2.$$

$$\underbrace{C^8H^2(H^2O^2)^4}_{\text{Érythrite.}} + 7HI = \underbrace{C^8H^8(HI)}_{\text{Iodure de butyle secondaire.}} + 4H^2O^2 + 3I^2.$$

$$\underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^6}_{\text{Mannite.}} + 11HI = \underbrace{C^{12}H^{12}(HI)}_{\text{Iodure d'hexyle secondaire.}} + 6H^2O^2 + 5I^2.$$

Lorsque l'acide iodhydrique est en excès, et que l'on chauffe à 280°, l'éther formé est décomposé avec mise en liberté d'iode et formation d'un carbure forménique correspondant à l'alcool.

$$\underbrace{C^4H^4(HI)}_{\text{Iodure d'éthyle.}} + HI = \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} + I^2.$$

$$\underbrace{C^8H^8(HI)}_{\text{Iodure de butyle.}} + HI = \underbrace{C^8H^{10}}_{\text{Hydrure de butylène.}} + I^2.$$

Les éthers des autres acides minéraux donnent lieu à la même réaction : celle-ci étant précédée par le dédoublement de l'éther en acide et éther iodhydrique, conformément à la réaction générale exercée par un excès d'hydracide.

Les éthers des acides organiques donnent, consécutivement au même dédoublement, deux carbures forméniques correspondant l'un à l'acide, l'autre à l'alcool générateur.

$$\underbrace{C^4H^4(C^8H^8O^4)}_{\text{Éther éthyl-butyrique.}} + 8HI = \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} + \underbrace{C^8H^{10}}_{\text{Hydrure de butylène.}} + 2H^2O^2 + 4I^2.$$

Nous citerons comme méthode particulière de réduction l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur les éthers nitriques.

La nitroquercite, la nitromannite, traitées par le sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre et dissous dans l'alcool, régénèrent l'alcool correspondant en donnant lieu à un dégagement d'ammoniaque.

Sous la même influence, les éthers des phénols nitrés se transforment en éthers des amido-phénols.

$$\underbrace{C^2H^2(C^{12}H^5[AzO^4]O^2)}_{\text{Nitroanisol ou éther méthyl-phénique nitré.}} + \underbrace{3\,AzH^4S\,HS}_{\text{Sulfhydrate d'ammoniaque.}} = \underbrace{3AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{3S^2}_{\text{Soufre.}} + \underbrace{2H^2O^2}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^2(C^{12}H^5[AzH^2]O^2)}_{\text{Anisidine ou éther méthylique de l'amido-phénol.}}$$

Oxygène. — L'oxygène libre ou naissant agit sur les éthers comme sur les alcools et dans les mêmes conditions. Sous l'influence d'actions oxydantes

peu énergiques, l'acide est mis en liberté et l'éther donne les produits d'oxydation de l'alcool; quelquefois c'est l'acide qui s'oxyde et qui, se combinant à l'alcool, donne un nouvel éther : tel est le cas de la formation des éthers sulfureux par oxydation des éthers sulfhydriques ou sulfocyaniques. Sous l'influence d'actions oxydantes énergiques, l'acide peut aussi s'oxyder pour son propre compte, et l'on obtient des produits d'oxydation dérivés de l'acide et de l'alcool.

L'oxydation peut s'effectuer par l'acide chromique, l'acide nitrique, l'acide chlorochromique, le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le permanganate de potasse, le chlore humide, les hydrates alcalins, etc.

Chlore. — Le chlore agit sur les éthers d'une façon plus ou moins énergique. En opérant dans des conditions convenables, c'est-à-dire à l'obscurité ou à la lumière diffuse ou directe, à froid ou à chaud, ou sous l'influence combinée des deux agents chaleur et lumière, on peut obtenir une série régulière de composés substitués.

Deux cas sont à considérer :

1° Dans les éthers d'hydracides, l'éther chlorhydrique, par exemple, le chlore déplace l'hydrogène équivalent par équivalent et donne des produits de plus en plus chlorurés, dans lesquels, suivant la loi des substitutions, la somme du chlore et de l'hydrogène demeure constante. En agissant sur les éthers bromhydrique ou iodhydrique, de même que sur les éthers sulfhydriques, le chlore déplace le brome, l'iode ou le soufre, et forme de l'éther chlorhydrique sur lequel il réagit alors, comme nous venons de le dire.

2° L'action du chlore sur les éthers à d'oxacides et notamment sur les éthers d'acides organiques, donne lieu à une réaction beaucoup plus complexe.

La substitution du chlore à l'hydrogène s'effectue bien suivant la loi ordinaire; mais les éthers qui renferment le carbone sous deux formes subissent la substitution chlorée dans l'un ou l'autre des groupes qui les constituent, quelquefois dans tous les deux : il en résulte toute une série de corps métamères qui se distinguent les uns des autres par l'action qu'exercent sur eux les alcalis en les scindant en corps différents. En un mot, le chlore agit sur eux comme il agirait sur chacune des molécules dont l'union constitue l'éther, en donnant des composés de deux sortes, dérivés l'un de l'alcool, l'autre de l'acide; et même pour les termes de substitution un peu avancés, le type chimique disparaît, l'édifice primitif est détruit; on observe, par exemple, que l'éther éthylformique et l'éther méthylacétique, qui ont la même formule brute, mais une constitution différente, donnent comme produit ultime de chloruration un composé identique ayant pour formule $C^6Cl^6O^4$.

Le brome donne lieu à des produits de substitution formés d'une manière analogue, mais son action est moins générale et surtout moins connue.

Métaux. — 1. Les éthers d'hydracides sont attaqués par un certain nombre de métaux : deux sortes de réactions peuvent se produire.

1° L'élément halogène est éliminé à l'état de combinaison avec le métal, et le radical alcoolique ainsi isolé se soude à lui-même pour former un carbure condensé :

$$\underbrace{2\ C^2H^3I}_{\text{Éther méthyl-iodhydrique.}} + Zn^2 = 2ZnI = \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure. d'éthylène.}}$$

$$\underbrace{2\ C^4H^5I}_{\text{Éther éthyl-iodhydrique.}} + Zn^2 = 2ZnI + \underbrace{C^8H^{10}}_{\text{Hydrure de butylène.}}$$

$$\underbrace{2\ C^6H^5I}_{\text{Éther allyl-iodhydrique.}} + Na^2 = 2NaI + \underbrace{C^{12}H^{10}}_{\text{Diallyle.}}$$

Si les deux molécules d'éther sont différentes, au lieu d'être identiques, la même réaction se produit entre les deux résidus alcooliques qui se soudent ensemble :

$$\underbrace{C^2H^3I}_{\text{Éther méthyl-iodhydrique.}} + \underbrace{C^8H^9I}_{\text{Éther butyl-iodhydrique.}} + Zn^2 = 2ZnI + \underbrace{C^{10}H^{12}}_{\text{Hydrure d'amylène ou de méthyl-butylène.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther éthyl-iodhydrique.}} + \underbrace{C^8H^9I}_{\text{Éther butyl-iodhydrique.}} + Zn^2 = 2ZnI + \underbrace{C^{12}H^{14}}_{\text{Hydrure d'hexylène ou d'éthyl-butylène.}}$$

Ces carbures peuvent être envisagés comme provenant de la substitution, soit d'un carbure forménique à une molécule d'hydrogène H^2 dans un autre carbure forménique, soit d'un radical alcoolique à un atome d'hydrogène d'un carbure saturé; ou bien encore comme résultant de la soudure de deux radicaux alcooliques.

$$C^8H^{10} = C^4H^6 + C^4H^6 - H^2 = C^4H^4(C^4H^6) = C^4H^5(C^4H^5).$$
$$C^{10}H^{12} = C^2H^4 + C^8H^{10} - H^2 = C^2H^2(C^8H^{10}) = C^2H^3(C^8H^9).$$

Ces réactions s'effectuent tantôt à l'aide du sodium à la température ordinaire, tantôt en chauffant les éthers avec de la poudre de zinc en vase clos à 150°.

1° *bis*. Dans certains cas, la réaction du zinc sur les éthers à hydracide a lieu dans un autre sens. Il y a mise en liberté non plus d'un carbure unique, mais de deux carbures correspondant à l'éther ou aux éthers employés : l'un est saturé, l'autre ne l'est pas.

$$2\ \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther Ethyl-iodhydrique.}} + Zn^2 = 2ZnI + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Ethylène.}} + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}}$$

2° L'élément métallique se substitue à l'élément halogène et il se forme un radical organo-métallique :

$$\underbrace{2C^4H^5I}_{\text{Éther éthyl-iodhydrique}} + 2Zn^2 = 2ZnI + \underbrace{(C^4H^5)^2Zn^2}_{\text{Zinc-éthyle.}}$$

$$\underbrace{2C^4H^5I}_{\text{Éther éthyl-iodhydrique.}} + 2Sn^2 = 2SnI + \underbrace{(C^4H^5)^2Sn^2}_{\text{Stannéthyle.}}$$

Ces réactions s'opèrent en chauffant l'éther iodhydrique soit avec le zinc pur, ou mieux allié au sodium, à la température de 100°, soit avec l'étain en poudre, pendant vingt heures, à 170°.

II. Les éthers des oxacides, et principalement les éthers des acides organiques de la série grasse, sont attaqués par le sodium ; il se forme dans des conditions spéciales des dérivés sodés particuliers chez lesquels s'est opérée une fusion plus intense entre le carbone de l'alcool et celui de l'acide. Ces dérivés sont des éthers d'acides-acétones ; ils sont remarquables parce qu'ils ont conduit à des synthèses très importantes. Nous en citerons deux exemples empruntés l'un à l'éther acétique et l'autre à l'éther malonique.

Lorsqu'on traite l'éther éthylacétique par le sodium [1], il se forme de l'alcool sodé et de l'éthyl-diacétate de sodium ou éther acétylacétique sodé, sans qu'il se dégage d'hydrogène :

$$\underbrace{3\,C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther éthyl-acétique.}} + \underbrace{2Na^2}_{\text{Sodium.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Éther acétyl-acétique sodé.}} + \underbrace{3C^4H^5NaO^2}_{\text{Étylate de sodium.}}$$

En enlevant le sodium par l'acide acétique, on obtient l'éther acétylacétique $C^{12}H^{10}O^6 = C^4H^4(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4)$... Le sodium a donc servi d'intermédiaire pour introduire dans la molécule de l'acide acétique un groupe acétyle $C^4H^3O^2$, en remplacement d'un atome d'hydrogène.

Cet éther acétylacétique, traité par le sodium, donne un dérivé sodé dans lequel on peut remplacer le sodium par un radical alcoolique ou autre ; ce nouveau dérivé, à son tour, traité par le sodium, donne un nouveau dérivé sodé dans lequel on peut une seconde fois remplacer le sodium par un radical d'alcool ou autre ; de sorte que finalement, par l'intermédiaire de Na ou de Na^2, on a opéré une ou deux substitutions avec des radicaux identiques ou différents. Citons quelques exemples :

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Éther acétyl-acétique sodé.}} + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^2[C^4H^3O^2]^2O^4)}_{\text{Éther diacétyl-acétique.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}}$$

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4}_{\text{Éther acétyl-acétique sodé.}} + \underbrace{C^2H^3I}_{\text{Iodure de métyle.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^2[C^2H^3][C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Éther acétyl-métyl-acétique.}} + \underbrace{NaI}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

$$\underbrace{C^4H^4(C^4HNa[C^2H^3][C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Éther acétyl-méthyl-acétique sodé.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H[C^2H^3][C^4H^6][C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Éther acétyl-méthyl-éthyl-acétique.}} + \underbrace{NaI}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

Cette réaction a été généralisée et étendue aux éthers acétiques des autres alcools monoatomiques de la série grasse ; le phénomène se passe dans le

1. Pour plus de détails voir *Éther éthylacétique.*

même sens, mais les dérivés sont beaucoup moins nombreux et surtout sont loin d'être connus avec autant de certitude que ceux de l'éther éthylacétique.

L'éther éthylmalonique, traité dans les mêmes conditions par le sodium, donne un dérivé sodé accompagné d'un dégagement d'hydrogène :

$$\underbrace{(C^4H^4)^2C^6H^4O^8}_{\text{Éther éthyl-malonique.}} + Na^2 = \underbrace{(C^4H^4)^2C^6H^2Na^2O^8}_{\text{Éther éthyl-malonique sodé.}} + H^2.$$

Traite-t-on ce dérivé sodé par un éther iodhydrique, le radical de cet éther se substitue au sodium de l'éther éthylmalonique sodé et donne l'éther d'un nouvel acide diatomique, l'acide diéthylmalonique, éther que l'on peut dédoubler par l'eau en alcool et en acide :

$$\underbrace{(C^4H^4)^2C^6H^2Na^2O^8}_{\text{Éther éthyl-malonique sodé.}} + \underbrace{2C^4H^5I}_{\text{Éther éthyl-iodhydrique.}} = 2NaI + \underbrace{(C^4H^4)^2(C^6H^2[C^4H^5]^2O^8)}_{\text{Éther éthyl-diéthylmalonique.}}$$

$$\underbrace{(C^4H^4)^2(C^6H^2[C^4H^5]^2O^8)}_{\text{Éther éthyl-diéthylmalonique.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^6H^2[C^4H^5]^2O^8}_{\text{Acide diéthylmalonique.}}$$

Le sodium a donc servi ici encore d'intermédiaire pour l'introduction de radicaux d'alcools dans la molécule de l'acide malonique, en remplacement d'un nombre égal d'atomes d'hydrogène. On a effectué avec l'éther éthylmalonique et différents radicaux organiques un très grand nombre de synthèses analogues[1].

Eau. — La réaction de l'eau sur les éthers est la plus simple de toutes. Elle les décompose en reproduisant l'alcool et l'acide générateurs, par une réaction inverse de celle qui leur a donné naissance.

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4O^4.$$
$$C^6H^2(C^4H^4O^4)^3 + 3H^2O^2 = C^6H^2(H^2O^2)^3 + 3C^4H^4O^4.$$

Tantôt cette décomposition s'opère à froid et avec une grande rapidité : c'est ce qui a lieu pour les éthers boriques et siliciques ; tantôt elle exige le concours de la chaleur ou du temps, ainsi l'éther oxalique chauffé avec de l'eau à 100° reproduit au bout de peu de temps l'acide et l'alcool ; cette action se produit aussi à froid mais avec une certaine lenteur.

Mais pour la plupart des éthers il faut le concours de la chaleur et du temps ; les éthers des hydracides sont plus difficiles à décomposer que les éthers des oxacides et que les éthers des acides organiques. Néanmoins, quand on chauffe ces éthers en tubes scellés pendant plusieurs heures, aux environs de 150°, avec 8 à 10 fois leur volume d'eau, presque tous subissent une décomposition complète.

Nous ne reviendrons pas ici sur le rôle que joue l'eau dans les phénomènes de statique qui caractérisent les réactions éthérées ; l'étude de cette réaction,

1. Voir pour plus de détails *Éther éthylmalonique*.

si complètement étudiée par Berthelot, a été longuement développée dans le chapitre précédent.

Alcalis. — 1. Les alcalis en solution étendue, les terres alcalines, réagissent sur les éthers comme le fait l'eau en régénérant d'une part l'alcool et d'autre part l'acide, sous forme de sel alcalin; mais cette réaction est plus complète et plus facile, d'abord par suite de la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide et de la base, ensuite parce que cette combinaison élimine constamment l'acide du champ de la réaction et l'empêche de réagir inversement sur l'alcool mis en liberté.

Cette saponification[1] n'est pas toujours immédiate; il faut quelquefois chauffer les deux corps à leur température d'ébullition, quelquefois aussi les dissoudre dans l'alcool afin de rendre l'éther miscible à la solution alcaline. Ce dédoublement n'est facilement réalisable qu'avec les éthers formés par les acides oxygénés; avec les éthers d'hydracides il est extrêmement difficile, il exige l'emploi d'une température élevée et d'une pression assez considérable, et encore il se complique de la formation de l'éther ordinaire : dans ce cas il est préférable de transformer, par double décomposition au moyen de l'acétate d'argent, l'éther d'hydracide en éther acétique et de saponifier celui-ci.

2. Les éthers nitriques (Berthelot), et en général les éthers formés par les acides minéraux (Beilstein), fournissent un éther mixte lorsqu'on les traite à froid par l'hydrate de potasse ou de soude solide :

$$2[C^2H^2(AzO^5HO)] + 2KHO^2 = C^2H^2(C^2H^4O^2) + 2KOAzO^5 + H^2O^2.$$

Les éthers des acides organiques ne donnent pas lieu à cette réaction.

3. Les bases anhydres, telles que la baryte ou la chaux, décomposent les éthers en donnant naissance à un alcoolate et à un sel (Berthelot et de Fleurieu) :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + 2\,BaO = C^4H^5BaO^2 + C^4H^3BaO^4.$$

La réaction s'effectue en chauffant l'éther avec l'alcali pendant plusieurs heures, en tubes scellés, vers 200°.

4. Les éthers, chauffés à 250° avec les hydrates alcalins ou la chaux sodée, s'oxydent ainsi que le font la plupart des substances organiques, et l'on obtient deux sels, l'un formé par l'acide mis en liberté, l'autre formé par l'acide correspondant à l'alcool qui entrait dans la composition de l'éther. C'est ainsi que l'éther éthylbenzoïque fournit du benzoate et de l'acétate de potasse :

$$C^4H^4(C^{14}H^6O^4) + 2KHO^2 = C^{14}H^5KO^4 + C^4H^3KO^4 + 2H^2.$$

Ammoniaque. — L'ammoniaque agit sur les éthers d'une façon bien différente des autres alcalis; en effet, ne renfermant pas d'oxygène dans sa molécule, elle ne peut jouer le rôle ni de fixateur d'eau comme les alcalis

1. La signification du mot *saponification* primitivement employé pour désigner l'action des alcalis sur les corps gras naturels, a été étendue depuis à la réaction en vertu de laquelle, sous des influences diverses, un éther fixe les éléments de l'eau et régénère ses deux composants : alcool et acide, à l'état libre ou sous des formes diverses.

étendus, ni d'oxydant comme les alcalis à 250°. Elle agit différemment suivant que l'éther est formé par un acide minéral énergique ou par un acide organique.

1. Si l'on met en présence de l'ammoniaque soit un éther chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique (Hofmann), soit un éther nitrique (Juncadella), soit un éther sulfurique acide (Berthelot), les éléments de l'alcool s'unissent intégralement à l'ammoniaque, et le nouveau corps ainsi formé, jouissant de propriétés basiques, s'unit à l'acide de l'éther lequel reparaît dans la nouvelle combinaison saline avec toutes ses propriétés.

$$C^4H^4(HI) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3).HI$$
$$C^4H^4(AzO^5.HO) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3),AzO^5,HO$$
$$C^4H^4(S^2H^2O^8) + AzH^3 = S^2H[C^4H^4(AzH^4)]O^8$$

Il s'est produit dans ces réactions un véritable sel : iodhydrate, nitrate, sulfate d'une base organique, l'*éthylamine*, qui est le type de toute une classe de corps appelés *amines*. Ceux-ci sont quelquefois nommés éthers ammoniacaux parce qu'ils peuvent être considérés comme formés par l'union de l'alcool à l'ammoniaque, avec séparation des éléments de l'eau,

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^4(AzH^3)}_{\text{Ethylamine.}} + H^2O^2$$

et parce qu'ils jouissent de propriétés basiques très voisines de celles de l'ammoniaque. On les appelle encore ammoniaques composés parce qu'ils peuvent aussi être considérés comme de l'ammoniaque dont l'hydrogène est remplacé en totalité ou en partie par un radical alcoolique.

$$Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \qquad Az\begin{cases}C^4H^5\\H\\H\end{cases} \qquad Az\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{cases} \qquad Az\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{cases}$$

Ammoniaque. Ethylamine. Diéthylamine. Triéthylamine.

Les amines ainsi formées, jouissant des propriétés de l'ammoniaque, peuvent réagir à leur tour sur une nouvelle molécule d'éther et donner des amines secondaires, tertiaires, etc., réactions qui seront traitées en détail dans un autre ouvrage.

Les éthers des alcools diatomiques donneront des alcalis primaires bi-ammoniacaux ou diamines primaires, et des alcalis secondaires bi-ammoniacaux ou diamines secondaires, résultant de l'action de 1 ou 2 molécules d'éther.

$$C^4H^2(HCl)^2 + 2AzH^3 = C^4H^2(AzH^3)^2,2HCl$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2(HCl)^2\\C^4H^2(HCl)^2\end{matrix}\right\} + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^4H^2\\C^4H^2\end{matrix}\right\}(AzH^3)^2,4HCl$$

Avec les éthers des alcools polyatomiques la complication sera encore plus grande ; nous renvoyons pour ce point à l'ouvrage spécial.

Quoi qu'il en soit, ces corps ne sont pas, à proprement parler, des éthers, nous ne nous y arrêterons donc pas.

La réaction dont nous venons de parler s'effectue avec l'ammoniaque à froid,

mais mieux à 100° en vases clos, l'ammoniaque étant employée à l'état gazeux ou dissoute dans l'eau ou l'alcool.

2. Nous venons de voir que l'ammoniaque, en réagissant sur un éther formé par un acide minéral énergique, faisait reparaître l'acide à l'état de sel et se portait sur les éléments de l'alcool. Le contraire a lieu avec les éthers formés par les acides organiques : l'alcool reparaît, empruntant à l'acide organique les éléments de l'eau, et l'acide, ainsi déshydraté, s'unit à l'ammoniaque pour former un *amide*.

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther éthyl-acétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}}$$

$$\underbrace{(C^6H^2(C^4H^4O^4)^3}_{\text{Triacétine.}} + 3AzH^3 = \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^3}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{3C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}}$$

Les éthers des acides polyatomiques se comportent d'une façon analogue : la réaction se passe entre l'éther et un nombre de molécules d'ammoniaque égal à l'atomicité de l'acide, avec élimination, aux dépens de celui-ci, d'un nombre, égal de molécules d'eau :

$$\underbrace{(C^4H^4)^2C^4H^2O^8}_{\text{Ether éthyl-oxalique.}} + 2AzH^3 = \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}}$$

Si l'éther est un éther acide, on obtient un corps à fonction mixte mono-amide et mono-acide.

$$\underbrace{(C^4H^4)C^4H^2O^8}_{\text{Acide éthyl-oxalique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}}$$

Cette réaction n'est que théorique : on obtient cet acide oxamique soit par une autre méthode, soit à l'état d'éther éthylique $C^4H^4(C^4H^3AzO^6)$ en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans l'éther oxalique dissous dans l'alcool absolu.

Mais ce ne sont là que les cas les plus simples de la formation des amides ou sels ammoniacaux privés des éléments de l'eau ; la réaction de l'ammoniaque peut atteindre dans certains cas une complication très grande : l'étude détaillée en sera faite dans un article spécial.

Hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié, etc. Les composés hydrogénés analogues à l'ammoniaque, tels que l'hydrogène phosphoré PH^3, l'hydrogène arsénié AsH^3, l'hydrogène antimonié SbH^3, engendrent des alcalis correspondant aux alcalis ammoniacaux ; mais on ne les obtient aux dépens des éthers d'hydracides que par une méthode détournée, c'est-à-dire en traitant les éthers chlorhydriques par les phosphure, aréniure, antimoniure de potassium ou de sodium (Thénard).

$$AsK^3 + 3C^4H^4(HI) = 3KI + As\left\{\begin{array}{l}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{array}\right.$$

Ces corps, qui peuvent jouer, suivant les circonstances, tantôt le rôle d'alcalis comparables à l'éthylamine, tantôt celui de radicaux composés, ont été traités à l'article *Radicaux organo-métalliques*.

Action des acides. Lorsqu'on met un acide en présence d'un éther, une partie de l'acide déjà combiné avec l'alcool est déplacé par l'autre acide.

Cette action est très manifeste si l'acide est concentré, et surtout si c'est un acide minéral que l'on fait agir sur l'éther d'un acide organique.

Ainsi, l'acide iodhydrique gazeux à 0° (Silva), les acides chlorhydrique et bromhydrique gazeux à 100° en vase clos (Gal), réagissent sur les éthers composés formés par les différents acides appartenant à la série grasse ou à la série aromatique, et donnent naissance à un éther iodhydrique, bromhydrique ou chlorhydrique, avec mise en liberté de l'acide d'où dérivait l'éther. L'acide sulfurique concentré mélangé à l'éther acétique le décompose en donnant naissance à de l'acide acétique et à de l'acide éthylsulfurique.

Le partage est tout à fait net si le nouvel acide est aussi un acide organique, mais la réaction ne s'effectue qu'à chaud. Ainsi, en chauffant l'éther acétique avec l'acide benzoïque, ou l'acide acétique avec l'éther benzoïque, on observe nettement qu'il y a dans les deux cas partage de l'alcool, formation de deux éthers, et mise en liberté de deux acides.

Si la réaction s'effectue en présence d'un excès d'alcool, l'acide organique reste éthérifié; si elle s'effectue en présence d'un excès d'eau, la réaction est moins complète et la proportion d'acide déplacé dépend de la masse de l'eau mise en présence, comme cela a lieu pour l'éthérification d'un acide unique.

Action des alcools. Réciproquement, lorsqu'on met un alcool en présence d'un éther, l'alcool déjà éthérifié peut, dans certaines conditions, être déplacé par l'autre alcool; la plupart des éthers composés se prêtent à cette réaction (Friédel et Crafts).

C'est ainsi que les éthers iodhydrique et silicique de l'alcool éthylique, chauffés à 180° avec de l'alcool amylique, donnent naissance aux éthers amyliodhydrique et amylsilicique, avec mise en liberté d'alcool éthylique; on obtient le même résultat avec l'acétate et le benzoate d'éthyle ainsi qu'avec l'oxalate d'éthyle en chauffant à 220°-250°; le déplacement réciproque de l'alcool amylique par l'alcool éthylique s'effectue également bien dans les mêmes conditions (Friedel et Crafts). Il se forme aussi en même temps quelques produits secondaires tels que l'éther mixte méthyl-amylique, mais ils ne changent en rien le sens de la réaction.

Dans ces deux cas, action de deux acides sur un éther ou un alcool, et de deux alcools sur un éther ou un acide, la limite totale d'éthérification n'est pas modifiée sensiblement, c'est-à-dire qu'elle dépend principalement du rapport entre la somme des équivalents des divers alcools antagonistes et la somme des équivalents des divers acides organiques, la quantité d'eau étant supposée constante. La loi même de la répartition dépend des masses relatives; elle n'est pas connue avec précision (Berthelot). Cependant, dans ces sortes de déplacement, lorsque l'un des produits de la réaction peut être éliminé du champ de

l'action chimique au fur et à mesure de sa formation, la réaction, au lieu d'être limitée, devient totale. Ainsi, en chauffant dans un appareil distillatoire du nitrite d'amyle (bouillant à 96°) avec de l'alcool méthylique (bouillant à 63°), il se forme du nitrite de méthyle bouillant à — 12°, tandis que l'alcool amylique mis en liberté bout à 128°-130; à cause de cette grande différence dans les points d'ébullition, le nitrite de méthyle se volatilisera sans avoir le temps de déterminer l'action inverse et les 97 centièmes de l'alcool amylique pourront être déplacés. En chauffant le même nitrite d'amyle avec l'alcool éthylique, les 87 centièmes seulement de l'alcool amylique sont chassés, le nitrite d'éthyle bouillant à une température plus élevée (+18°) que le nitrite de méthyle (Bertoni). Cette proportion diminue encore lorsqu'on passe à l'alcool propylique et à l'alcool isobutylique : les 52 centièmes du premier et les 37 centièmes seulement du second sont chassés lorsqu'on les chauffe avec le nitrite d'amyle, précisément à cause de l'élévatiou du point d'ébullition des éthers propylnitreux et butylnitreux (Bertoni et Truffi).

Action des éthers. Lorsqu'on chauffe ensemble deux éthers, surtout s'ils sont tous deux formés par des acides organiques, il y a double décomposition entre les deux acides et les deux alcools et l'on peut constater la présence de quatre éthers au lieu de deux : réaction semblable à celle qui s'effectue entre deux sels. (Friedel et Crafts).

Nous exceptons, bien entendu, les cas où il y a entre les éthers une réaction d'un autre ordre : telle est la réaction de l'iodure de méthyle sur le sulfure de méthyle, qui donne naissance à l'iodure de triméthylsulfine. Ce sont là des cas particuliers qui ne peuvent être généralisés.

Action des sels. La restriction que nous venons de faire ci-dessus peut s'appliquer à l'action des sels sur les éthers : certains éthers, comme les éthers sulfocyaniques, les éthers phosphoreux, se combinent à différents sels; d'autres font double décomposition avec eux pour donner des composés nouveaux, tels sont les mercaptans. Enfin, la plupart peuvent faire double décomposition avec les sels d'argent et les sels alcalins des acides organiques pour donner naissance à un éther d'acide organique ; nous avons, au chapitre précédent, signalé et développé cette réaction. (*Voir préparation des éthers par double décomposition*.)

MOYENS D'APPRÉCIER LA PURETÉ DES ÉTHERS

Pour reconnaître et doser l'acide libre que pourrait contenir un éther, on a recours à une solution titrée d'eau de baryte et à un essai alcalimétrique.

Pour reconnaître la présence d'une petite quantité d'alcool, on chauffe l'éther avec un poids connu d'acide acétique pur; le titre de l'acide ne doit pas diminuer.

Enfin, pour reconnaître la présence de l'eau dans un éther, on le chauffe à 150° pendant vingt-cinq heures environ : il ne doit pas être acide à la fin.

La présence d'un éther neutre dans un alcool peut être décelée en chauffant

cet alcool avec 2 fois son volume d'eau à 150° pendant 20 heures, l'éther neutre se change en grande partie en acide dont la nature est facile à constater.

L'analyse d'un éther composé se ramène à un essai alcalimétrique. Pour cela, on en enferme un poids connu avec un excès d'eau de baryte titrée dans un matras scellé et l'on chauffe à 100° pendant une centaine d'heures; il ne reste plus qu'à doser l'excès de baryte pour connaître la quantité d'acide mise en liberté.

La formation des éthers composés sert à établir la fonction chimique des alcools et celle des acides organiques (Berthelot). L'étude des éthers siliciques a conduit à la fixation du poids atomique du silicium (Friedel). Enfin l'éthérification peut servir à établir le caractère primaire secondaire ou tertiaire d'un alcool ou d'un acide (Menschutkin).

ISOMÉRIE DANS LES ÉTHERS

Il y a lieu de considérer plusieurs sortes d'isomérie dans les éthers.

1° *La polymérie.* — Les éthers polymères sont ceux qui contiennent les mêmes éléments dans les mêmes proportions, c'est-à-dire qui ont même formule empirique, mais qui présentent des poids moléculaires différents : tels sont les éthers cyaniques et les éthers cyanuriques.

2° *La métamérie.* — Les éthers métamères sont ceux qui ont même composition centésimale et même poids moléculaire, mais qui renferment des radicaux différents, et tels que l'un des deux radicaux d'un éther métamère présente avec le radical correspondant du second la même différence qui distingue en sens inverse les deux autres radicaux; on les différencie par leurs produits de dédoublement. Ainsi l'éther méthylacétique et l'éther éthylformique sont métamères, l'éther éthylvalérique et l'éther amylacétique le sont également; mais si on les traite par la potasse, parmi les deux premiers, l'un donnera de l'alcool méthylique et de l'acide acétique, l'autre de l'alcool éthylique et de l'acide formique; parmi les deux derniers, l'un donnera de l'alcool éthylique et de l'acide valérique, l'autre de l'alcool amylique et de l'acide acétique.

3° *L'isomérie proprement dite.* — Les éthers véritablement isomériques sont ceux qui dérivent de générateurs isomériques eux mêmes, c'est-à-dire possédant même composition centésimale et même poids moléculaire, mais jouissant de propriétés physiques et chimiques différentes.

Tels sont les éthers formés par l'union d'un même acide avec les deux alcools propyliques ou les quatre alcools butyliques, ou par l'union d'un même alcool avec les divers acides butyriques ou valériques; tels sont le chlorure d'éthyle et le chlorure de vinyle; tels sont les éthers maléiques et fumariques, sacchariques et muciques; tels sont encore les éthers formés par les dérivés isomériques de la série aromatique désignés par les préfixes ortho, para et méta. On

peut également citer les éthers formés par des générateurs ne différant que par leurs propriétés physiques, comme les divers alcools amyliques actifs ou inactifs sur la lumière polarisée, les différents acides tartriques, etc.

Les représentants de cette classe d'éthers isomériques se distinguent les uns des autres par leurs propriétés physiques ou chimiques. Les propriétés des composants se reflètent en quelque sorte dans celles du composé, comme nous l'avons déjà établi ; ainsi, l'élévation ou l'abaissement soit du point de fusion soit du point d'ébullition du générateur isomère entraîne une variation correspondante dans les propriétés de l'éther isomère auquel il donne naissance ; son action sur la lumière polarisée entraîne une action analogue et de même sens, etc.

La formation des éthers secondaires et tertiaires, soit par éthérification directe, soit par double décomposition entre les sels d'argent et les éthers d'hydracides, est accompagnée de la mise en liberté du carbure correspondant ; leur saponification par les alcalis donne lieu au même phénomène, l'alcool régénéré se scindant en carbure non saturé et en eau. Ce phénomène, peu sensible pour les alcools secondaires, est très marqué pour les alcools tertiaires, à tel point que pour les premiers la formation du carbure est la réaction accessoire, et pour les seconds elle est au contraire la réaction principale. (Reboul).

Les éthers à hydracides des alcools primaires réagissent sur les amines tertiaires pour former des sels d'ammoniums quaternaires ; les composés correspondants des alcools secondaires et tertiaires perdent tout leur acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, qui s'unit à la base, pendant que le carbure non saturé correspondant est mis en liberté (Reboul).

Ces propriétés peuvent en quelque sorte se résumer dans cette considération que chez les alcools secondaires et tertiaires les deux groupements sont moins intimement soudés que chez les alcools primaires, et qu'alors ils se résolvent beaucoup plus facilement en hydrocarbures et en eau sous l'influence des divers réactifs.

TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES

Un certain nombre de réactions donnent naissance à des corps que l'on appelait autrefois pseudo-éthers, mais que l'on doit étudier à part, car leur constitution est toute différente de celle des veritables éthers. Bien que formés directement au moyen d'un acide et d'un alcool, ou indirectement au moyen d'un éther et d'un sel, ils ont subi, par suite du dégagement de chaleur produit dans l'acte de la combinaison, un changement isomérique, une transposition moléculaire, et ils n'ont plus de commun avec les véritables éthers que leur formule brute et le point de départ de leur formation. Citons quelques exemples.

Lorsqu'on met l'azotite d'argent en présence de l'éther iodhydrique, une réaction très vive se déclare dès la température ordinaire ; lorsqu'elle est terminée, on sépare par distillation fractionnée deux corps ayant la composition d'un éther nitreux : l'un est l'éther nitreux véritable $C^4H^4(AzO^3HO)$, il bout à

18°, les alcalis le dédoublent normalement en acide et en alcool, il ne se forme qu'en très petite quantité ; l'autre, qui constitue le produit principal de la réaction est isomèrique avec lui, mais il bout à 112° et ne régénère pas l'alcool sous l'influence de la potasse ; c'est l'hydrure d'éthylène nitré ou nitréthane $C^4H^5(AzO^4)$. Ses homologues prennent naissance de la même façon.

Il existe deux séries de corps possédant la formule d'éthers sulfureux. Les premiers résultent de l'action du chlorure de soufre sur les alcools : les alcalis les dédoublent très facilement en acide sulfureux et alcool. Les seconds s'obtiennent par l'oxydation des éthers sulfhydriques ou sulfocyaniques et par la réaction d'un iodure alcoolique sur le sulfite d'argent ou de potassium : ils bouillent beaucoup plus haut que leurs isomères ; les alcalis ne leur enlèvent qu'un groupe alcoolique et donnent naissance à un sel très stable d'un acide sulfoné.

Lorsqu'on traite l'éther iodhydrique par le cyanure d'argent ou l'éthylsulfate de potassium par le cyanure de potassium, le corps C^6H^5Az qui prend naissance n'est pas le véritable éther cyanhydrique $C^4H^4(C^2HAz)$, c'est-à-dire le corps qui serait décomposé par les alcalis en alcool et en acide cyanhydrique : c'est dans le premier cas le nitrile formique de l'éthylamine, dans le second cas le nitrile propionique de l'ammoniaque, qui sont le produit principal de la réaction. Cette constitution est établie par les dédoublements que leur font subir les alcalis : le premier de ces corps se scindant en acide formique et éthylamine, le second en acide propionique et ammoniaque. La deuxième réaction constitue une méthode générale pour passer d'un alcool quelconque à l'acide qui correspond à son homologue supérieur[1].

Un courant d'acide cyanique dans l'alcool absolu, la distillation d'un cyanate avec l'acide sulfurique et un alcool, ne fournissent pas d'éther cyanique. Celui-ci ne se forme pas davantage dans la distillation sèche d'un mélange d'éthylsulfate et de cyanate de potassium : cette réaction, d'une application générale, fournit l'éthylcarbimide (autrefois éther isocyanique) que la potasse dédouble en acide carbonique et diéthylurée : elle est le type de toute une série de corps analogues. Le véritable éther cyanique, celui que les alcalis dédoublent en acide cyanique et alcool prend naissance dans la réaction du chlorure de cyanogène gazeux sur l'alcool sodé :

$$C^4H^5NaO^2 + C^2AzCl = NaCl + C^4H^4(C^2HAzO^2) ;$$

le chlorure de cyanogène solide, polymére du chlorure gazeux, donne de l'éther cyanurique polymère de l'éther cyanique[2].

Enfin, nous terminerons cette énumération par l'exemple des éthers sulfocyaniques, exemple frappant de transposition moléculaire, de transformation isomérique effectuée sous l'influence de la chaleur, que celle-ci soit appliquée directement ou qu'elle résulte des réactions mises en œuvre pour les former.

1. Les éthers pseudo-cyanhydriques, pseudo-cyaniques, etc., seront traités dans d'autres volumes de cette Encyclopédie (Voir *Amides*, *Nitriles*, *Corps amidés*), etc.

2. Un grand nombre de chimistes ne considèrent plus les acides cyanhydrique, cyanique. cyanurique et sulfocyanique comme des acides véritables ; les véritables éthers cyaniques et sulfocyanique ne seraient plus alors à proprement parler des éthers.

Lorsqu'on met l'iodure ou le bromure d'allyle en présence du sulfocyanate d'argent, la réaction s'effectue même à froid et il se sépare du mélange une substance qui n'est autre que la sulfocarbimide allylique ou essence de moutarde. Le même corps prend naissance lorsqu'on chauffe le sulfocyanate de potassium avec l'iodure d'allyle à 100° ou qu'on le distille avec le sulfo-allylate de potassium.

Cependant une réaction parallèle engendre le sulfocyanate d'éthyle et certains de ses homologues, tandis qu'ici et dans le cas de certains alcools secondaires, les phénomènes ne sont plus comparables.

On peut les expliquer dans le cas présent par une plus ou moins grande stabilité du produit qui résulte de la réaction, ou par une modification qu'il subit sous l'influence de la chaleur.

En effet, traite-t-on le bromure d'allyle dissous dans l'éther et refroidi à 0° par le sulfocyanate de potassium également refroidi à cette température, il se sépare à la longue de l'éther allylsulfocyanique véritable : la chaleur développée par la combinaison chimique ayant été absorbée, au fur et à mesure de sa production, par la volatilisation de l'éther. L'allylmercaptide de plomb récemment préparé donne, lorsqu'on le traite par une solution éthérée de chlorure de cyanogène, le véritable éther sulfocyanique.

Ainsi donc, la même réaction, suivant les conditions dans lesquelles elle s'effectue, donne naissance à deux séries de corps isomériques doués de caractères chimiques bien tranchés, soit les pseudo-éthers sulfocyaniques[1] ou

1. CARACTÈRES DIFFÉRENTIELS

	DES ÉTHERS SULFOCYANIQUES.	DES SULFOCARBIMIDES
L'eau.	Réagit très lentement, même à 200°. L'acide chlorhydrique accélère la réaction : il se forme C^2O^4, H^2S^2 et le sulfure alcoolique correspond (Hofmann).	Les dédouble très facilement à 200 ou à 100° en présence de l'acide chlorhydrique : il y a formation d'une amine et d'oxysulfure de carbone (Hofmann).
L'acide sulfurique étendu.	Agit comme l'acide chlorhydrique (Schmidt et Glütz).	Agit comme l'acide chlorhydrique (Schmidt et Glütz).
L'acide sulfurique concentré.	Forme du bisulfate d'ammoniaque et un éther de l'acide dithiocarbonique isomérique (Hofmann).	Donne de l'oxysulfure de carbone et le bisulfate d'une amine (Hofmann).
L'acide azotique	Donne le sulfite acide du radical alcoolique (Hofmann).	Fournit une amine, de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique (Hofmann).
Les alcalis étendus, l'oxyde de plomb à 100°.	Fournissent un cyanate, un cyanure et un bisulfure du radical alcoolique (Brünning).	Fournit un carbonate et un sulfure métallique accompagnés d'une urée dialcoolique ou de ses produits de décomposition : acide carbonique et ammoniaque (Brünning).
L'ammoniaque.	Donne un bisulfure alcoolique, du cyanure d'ammonium et de l'urée (Hofmann).	S'y combine directement par simple addition en donnant naissance à des sulfo-urées composées (Hofmann).

sulfocarbimides, soit les véritables éthers sulfocyaniques. De plus, et comme preuve, Gerlich a démontré que, soumis à la chaleur ou abandonné longtemps à lui-même, l'éther allylsulfocyanique véritable subissait une transformation moléculaire, et se changeait en son isomère la sulfocarbimide allylique : rapide et complète dans le premier cas, cette transformation est lente et limitée dans le second.

La chaleur peut encore transformer l'éther d'un alcool primaire dans l'éther de l'alcool secondaire isomérique : c'est ainsi que le bromure et l'iodure de propyle normaux, chauffés en tubes scellés, le premier à 180° et le second à 280°, se transforment respectivement en bromure d'isopropyle (Aronstein) et en iodure d'isopropyle (Silva).

On peut aussi, par l'application de la chaleur, passer d'un alcool secondaire à son isomère tertiaire. Ainsi l'on verra plus loin, à propos de certains éthers chlorhydriques et acétiques d'alcools secondaires, que lorsqu'on chauffe ensemble l'alcool et l'acide, c'est un éther tertiaire qui prend naissance, ou bien que lorsqu'on saponifie certains éthers d'alcools secondaires on régénère l'alcool tertiaire.

De ces polymérisations et de ces changements isomériques produits sous l'influence de la chaleur on peut rapprocher certaines actions analogues produites par des causes en apparence peut-être différentes. Ainsi on a longtemps méconnu les éthers fumariques, parce qu'en les préparant au moyen du fumarate d'argent et d'un iodure alcoolique ils se transformaient presque immédiatement en éther maléique; or on a reconnu plus tard que cette transformation ne s'effectuait pas avec un iodure alcoolique absolument exempt d'iode, et on la mit en évidence en chauffant un éther fumarique pur avec un cristal d'iode. La transformation de l'acide maléique en acide fumarique s'effectue d'ailleurs avec facilité sous l'influence de la chaleur seule, à la température de son point de fusion (Dessaignes), ou en présence de l'eau en vase clos, à 200° (Jungfleisch).

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES ÉTHERS

CHAPITRE PREMIER

ÉTHERS DES ALCOOLS MONOATOMIQUES SATURÉS

§ I

ÉTHERS DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^2H^4O^2)$
{ At. : $(CH^3)^2O$.

Syn. : *Éther méthyl-méthylique*, — *Oxyde de méthyle.*
Il a été découvert et étudié principalement par Dumas et Péligot en 1834.

FORMATION

Il se forme : 1° par l'action de l'anhydride borique ou de l'acide sulfurique monohydraté sur l'alcool méthylique (Dumas et Péligot). La théorie en a été développée dans les Généralités sur les éthers mixtes à propos de la théorie de Williamson.

2° Par l'action de la potasse solide sur l'éther méthylnitrique (Berthelot). Cette formation est très facile à mettre en évidence à cause de l'état gazeux de l'éther méthylique. Il suffit d'introduire dans une éprouvette renversée sur le mercure une certaine quantité de cet éther, quelques gouttes d'eau et un fragment de potasse solide; au bout de quelques jours l'éprouvette est remplie d'éther méthylique gazeux :

$$2[C^2H^2(AzO^5,HO)] + 2KO = C^2H^2(C^2H^4O^2) + 2KO.AzO^5.$$

3° Par l'action de l'oxyde d'argent sur l'éther méthyliodhydrique (Würtz) :

$$2[C^2H^2(HI)] + 2AgO = C^2H^2(C^2H^4O^2) + 2Ag.$$

4° Par double décomposition entre l'éther méthyliodhydrique et le méthylate de sodium (Williamson) :

$$C^2H^2(HI) + C^2H^3NaO^2 = C^2H^2(C^2H^4O^2) + NaI.$$

5° Lorsqu'on chauffe à 250° l'alcool méthylique avec le chlorhydrate d'ammoniaque, il se forme, en même temps que de la méthylamine, de l'éther méthylique provenant de l'action : (*a*) de l'acide chlorhydrique sur l'alcool, (*b*) du chlorure de méthyle formé sur le reste de l'alcool :

$$(a)\quad C^2H^2(H^2O^2) + AzH^4Cl = C^2H^2(HCl) + C^2H^5Az + 2H^2O^2$$
$$(b)\quad C^2H^2(H^2O^2) + C^2H^2(HCl) = C^2H^2(C^2H^4O^2) + HCl$$

(Berthelot).

PRÉPARATION

On distille dans un ballon chauffé au bain de sable un mélange formé de 1 p. d'alcool méthylique et de 4 p. d'acide sulfurique concentré : il faut avoir soin de chauffer progressivement et de surveiller à l'aide d'un thermomètre l'élévation de la température; celle-ci doit atteindre au moins 125° pour que la réaction s'effectue et ne pas dépasser 140°, sans quoi la masse noircirait et il ne se dégagerait plus que de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. Entre ces deux limites de température ces acides ne se forment qu'en petite quantité. Le tube à dégagement doit être entouré d'un réfrigérant et incliné de façon à faire refluer continuellement dans le ballon l'alcool méthylique entraîné qui échapperait à la réaction; les gaz traversent une série de flacons remplis : les premiers de lessive de potasse concentrée, les derniers de fragments de potasse et de chlorure de calcium fondus ; on recueille l'éther méthylique sur le mercure (Dumas et Péligot).

Ce procédé donne 27 pour 100 du rendement théorique; on obtient au contraire 57 à 70 pour 100 en employant 1,3 p. (soit 2 molécules) d'alcool méthylique pour 2 p. (soit 1 molécule) d'acide sulfurique (Erlenmeyer et Kriechbaumer). D'après Tellier, il faudrait, pour avoir un maximum de rendement, ne pas dépasser la température de 125° à 128° et faire le mélange d'alcool et d'acide dans des proportions telles qu'il marque 34° au pèse-acide.

PROPRIÉTÉS

L'éther méthylique est gazeux à la température ordinaire; il est incolore, d'une odeur éthérée. Il brûle avec une flamme pâle comme celle de l'alcool. Il se liquéfie à —36° sous la pression de 760^{mm} quand on le fait passer lentement dans un tube refroidi par un mélange de neige et de chlorure de calcium cristallisé; il bout à —21° (Berthelot), à —23°,65 (Regnault). Sa densité à l'état liquide = 0,7117 par rapport à l'eau; sa densité à l'état gazeux est de 1,617 par rapport à l'air. Sa tension de vapeur a été déterminée par Regnault à un grand nombre de températures. Voici les principales déterminations :

Températures.	Atmosphères.
à — 30°	= 0,75
— 20°	= 1,20
— 10°	= 1,70
0°	= 2,50
+ 10°	= 3,50
+ 20°	= 4,70
+ 30°	= 6,30

L'eau en dissout 37 fois son volume à 17°; cette solution possède une saveur poivrée; l'alcool méthylique et l'alcool éthylique en dissolvent beaucoup plus; l'acide sulfurique en absorbe 600 fois son volume à la température ordinaire : cette solution est très stable et offre un moyen commode de se conserver; en versant goutte à goutte 1 volume d'eau dans 1 volume de cette solution le mélange s'échauffe et le gaz se dégage régulièrement : on peut mettre ainsi en liberté 92 pour 100 de l'éther absorbé. La quantité considérable de chaleur qu'il absorbe en passant de l'état liquide à l'état gazeux l'a fait utiliser industriellement comme source de froid (Tellier).

Chaleur de combustion à pression constante = 344^{cal},2; chaleur de formation depuis les éléments (carbone diamant) = + 50^{cal},8 (carbone amorphe) = + 56^{cal},8 (Berthelot).

Dérivés chlorés.

Ils ont été étudiés par Regnault et Friedel.

L'éther méthylique monochloré $C^4H^5ClO^2$ prend naissance en même temps que la combinaison d'éther méthylique et d'acide chlorhydrique, lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'éther méthylique employé en excès (Friedel). (Voir plus bas : combinaison d'éther méthylique et d'acide chlorhydrique.)

L'éther méthylique bichloré $C^4H^4Cl^2O^2$ prend naissance dans des conditions peu près identiques par la réaction du chlore sur l'éther méthylique.

Mélangés directement ces deux gaz se combinent avec une violente explosion,

surtout si le chlore est en excès. Regnault indique dans son mémoire les précautions minutieuses qu'il faut prendre pour éviter les explosions, et encore l'expérience n'est-elle pas sans danger. Les deux gaz préparés dans des appareils séparés arrivent dans un grand ballon exposé à la lumière diffuse par deux tubes à pointes effilées dont les orifices sont assez éloignés ; on règle l'arrivée de chacun d'eux de façon que l'éther méthylique soit toujours en excès. On obtient ainsi le premier terme de chloruration, qui est l'*éther méthylique bichloré* $C^4H^4Cl^2O^2$ (appelé autrefois monochloré C^2H^2ClO), liquide très mobile, d'une odeur suffocante, répandant à l'air des fumées blanches; sa densité à 20° est de 1,315; il bout à 105° et distille sans décomposition ; l'eau le décompose lentement (Regnault.)

Il est attaqué par le chlore : à la lumière solaire directe il peut y avoir inflammation ; dans un endroit éclairé par la lumière diffuse il donne naissance à deux autres produits qu'on sépare l'un de l'autre par distillation fractionnée, ce sont :

L'éther méthylique tétrachloré $C^4H^2Cl^4O^2$ (appelé autrefois bichloré C^2HCl^2O) liquide mobile, d'une odeur forte, d'une densité égale à 1,606 à 20° et bouillant à 130°.

L'éther méthylique perchloré $C^4Cl^6O^2$, liquide d'une odeur suffocante, d'une densité égale à 1,594 à 20°; la distillation le décompose en tétrachlorure de carbone et gaz chloroxycarbonique. Sa densité de vapeur égale à 4,670 correspond à un mélange de volumes égaux de ces deux corps (Gerhardt).

Combinaison d'éther méthylique et d'acide chlorhydrique.

Friedel a repris l'étude de cette question; il a obtenu des résultats différents et a découvert une combinaison remarquable d'éther méthylique et d'acide chlorhydrique se formant dans des conditions spéciales.

On fait arriver dans un tube de deux centimètres de diamètre un courant rapide d'éther méthylique en même temps qu'un courant de chlore, de façon que le premier de ces gaz soit toujours en excès, le tube étant exposé à la lumière diffuse. On fait passer les gaz dans une série de récipients refroidis le premier avec de la glace fondante, les autres avec un mélange de glace et de sel.

Dans le premier se condense l'éther méthylique monochloré ; dans les autres la combinaison d'éther méthylique et d'acide chlorhydrique (Friedel).

L'éther méthylique monochloré $C^4H^5ClO^2$ est un liquide limpide, bouillant à 59°,5 sous la pression de 759^{mm}. Il est plus dense que l'eau. Celle-ci le décompose en acide chlorhydrique, alcool méthylique et aldéhyde formique; les alcalis agissent de même; l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique donne naissance à du chlorhydrate d'ammoniaque et à du chlorhydrate d'hexaméthylénamine (Friedel). Traité par l'acide iodhydrique, il se décompose en éther méthyliodhydrique, chloroïodure de méthylène et eau (Silva).

L'éther méthylique monochloré, chauffé à 100° avec l'acétate de potassium fondu, donne un liquide bouillant à 117°-118° que l'eau et l'ammoniaque décomposent comme l'éther méthylique monochloré : il a pour formule $C^8H^8O^6$;

c'est une sorte de méthylal dans lequel un groupe acétyle remplace un groupe méthyle (Friedel).

La combinaison d'éther méthylique et d'acide chlorhydrique, produit accessoire de la préparation de l'éther méthylique chloré, s'obtient dans un plus grand état de pureté quand on fait passer ensemble dans un tube énergiquement refroidi des volumes égaux des deux gaz; on sort le produit brut du mélange réfrigérant et on le laisse exposé à l'air; on observe d'abord un rapide dégagement d'acide chlorhydrique gazeux, puis on voit distiller entre —1° et +1° le composé en question. On reçoit les vapeurs dans un mélange réfrigérant; après une seconde opération semblable il est privé de l'acide en excès. C'est un liquide bouillant à +1°. Sa composition est assez variable; les analyses conduisent à l'une des formules

$$C^2H^2(C^2H^4O^2).HCl \text{ ou } [C^2H^2(C^2H^4O^2)]^3[HCl]^2.$$

Lorsque ce composé passe à l'état gazeux, ou lorsqu'on chauffe sa vapeur, il subit de véritables phénomènes de dissociation comme un gaz composé; et de plus, lorsqu'on mélange les deux gaz qui le composent, il y a contraction de volume, contraction qui est minimum quand les volumes sont égaux, qui croît quand un des gaz est en excès par rapport à l'autre ou que la pression augmente, et qui décroît quand on introduit un gaz inerte ou que la pression diminue : ces phénomènes ressemblent à ceux qui président aux lois sur les combinaisons des gaz. Plusieurs considérations tirées des densités de vapeur ont conduit Friedel à lui assigner la première des formules citées plus haut : $C^2H^2(C^2H^4O^2)HCl$

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^8O^2 = C^2H^2(C^4H^6O^2) = C^4H^4(C^2H^4O^2)$.
At. : $C^3H^8O = CH^3.C^2H^5.O$.

Syn. : *Oxyde de méthyle et d'éthyle.*

Il a été découvert, ainsi que la plupart de ses analogues, par Williamson, lorsqu'il édifia sa théorie sur la formation des éthers mixtes :

PRÉPARATION

On le prépare en faisant réagir soit l'éther méthyliodhydrique sur l'éthylate de sodium, soit l'éther éthyliodhydrique sur le méthylate de sodium :

$$C^2H^2(HI) + C^4H^5NaO^2 = C^2H^2(C^4H^6O^2) + NaI.$$
$$C^4H^4(HI) + C^2H^3NaO^2 = C^4H^4(C^2H^4O^2) + NaI.$$

On recueille le produit gazeux de la réaction dans un récipient refroidi.

PROPRIÉTÉS

Il est gazeux à la température ordinaire, il bout à $+11^{o}$, sa densité de vapeur est égale à 2,151 (Williamson).

ÉTHER MÉTHYLPROPYLIQUE

Form. { Éq. : $C^8H^{10}O^2 = C^2H^2(C^6H^8O^2) = C^6H^6(C^2H^4O^2)$.
At. : $C^4H^{10}O = CH^3.C^3H^7.O$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On le prépare en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique sur le propylate de sodium ou sur l'alcool propylique en présence de fragments de potasse solide (Chancel). Ce dernier mode de préparation se complique de la mise en liberté d'une certaine quantité de propylène, surtout quand la potasse est en trop grand excès.

Il bout à 49°-52° (Chancel).

ÉTHER MÉTHYLISOAMYLIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^{14}O^2 = C^2H^2(C^{10}H^{12}O^2) = C^{10}H^{10}(C^2H^4O^2)$.
At. : $C^6H^{14}O = CH^3.C^5H^{11}.O$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

On le prépare, comme l'éther méthyléthylique, au moyen de l'éther méthyliodhydrique et de l'isoamylate de sodium, ou de l'éther isoamyliodhydrique et du méthylate de sodium; on peut encore employer de l'éther méthylnitrique.

Il bout à 92°. Sa densité de vapeur est égale à 3,74 (Williamson).

ÉTHER MÉTHYLHEPTYLIQUE.

Form. { Éq. : $C^{16}H^{18}O^2 = (C^2H^2)(C^{14}H^{2'}O^2). = C^{14}H^{14}(C^2H^4O^2)$
At. : $C^8H^{18}O = CH^3.C^7H^{15}.O$.

FORMATION. — PROPRIÉTÉS

On le forme au moyen de l'iodure d'heptyle (du Méthylhexylcarbinol retiré de l'huile de ricin) et du méthylate de sodium (Wills.).

Il bout à 160°,5 à 748,3^{mm}, sa densité à 16°,5 est de 0,830.

ÉTHER MÉTHYLALLYLIQUE

(*Voir à l'Alcool allylique.*)

ÉTHER MÉTHYLFLUORHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^3Fl = C^2H^2(HFl)$.
At. : $CH^3.Fl$.

PRÉPARATION

On chauffe doucement un mélange de fluorure de potassium et d'acide méthylsulfurique. Il se forme du sulfate de potassium et il se dégage un gaz qu'on recueille sur l'eau; il y est un peu soluble, il est vrai, mais il se trouve débarrassé, par le lavage, de l'acide fluorhydrique qui aurait pu se former (Dumas et Péligot).

PROPRIÉTÉS.

C'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée. Il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant des fumées d'acide fluorhydrique; il n'attaque pas le verre; sa densité à l'état gazeux est égale à 1,186; 100 volumes d'eau à la température de 15° en dissolvent 166 volumes (Dumas et Péligot).

ETHER MÉTHYLCHLORHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^3Cl = C^2H^2(HCl)$.
At. : CH^3Cl.

Il est identique avec le formène monochloré.
(Voir *Encyclopédie chimique, Carbures d'hydrogène,* p. 138.)

ÉTHER MÉTHYLBROMHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^3Br = C^2H^2(HBr)$.
At. : CH^3Br.

Il est identique avec le formène monobromé.
(Voir *Formène monobromé,* loco citato, p. 151.)

ÉTHER MÉTHYLIODHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^3I = C^2H^2(HI)$.
At. : CH^3I.

Il est identique avec le formène monoiodé.
(Voir *Formène monoiodé*, loco citato, p. 155.)

ÉTHER MÉTHYLSULFHYDRIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $C^2H^2(H^2S^2)$.
At. : CH^3HS.

Syn. : *Sulfure acide de méthyle, — Mercaptan méthylique.*

PRÉPARATION

On distille au bain-marie un mélange de méthylsulfate de calcium et de sulfhydrate de potassium, tous deux en solutions aqueuses d'une densité égale à 1,25 ; on a soin de bien refroidir le récipient. On lave le produit distillé avec une solution de potasse, on le rectifie sur du chlorure de calcium fondu (Grégory).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore d'une odeur fétide, peu soluble dans l'eau, bouillant à 21°.

Il précipite en jaune les sels de plomb et de mercure. Il se combine avec l'oxyde de mercure ; cette combinaison est soluble dans l'alcool et y cristallise en lamelles feuilletées fusibles au-dessus de 100° (Grégory). L'acide iodhydrique chauffé avec lui à 100° le décompose, il se forme de l'iodure de triméthylsulfine :

$$3[(C^2H^2)H^2S^2] + HI = (C^2H^3)^3S^2.I + 2H^2S^2.$$

Il forme avec le brome le composé de substitution $(C^2HBr)H^2S^2$, octaèdres jaunâtres, volatils à une assez basse température (Cahours).

ÉTHER MÉTHYLSULFHYDRIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2H^2S^2$.
At. : $(CH^3)^2S$.

Syn. : *Sulfure neutre de méthyle, — Monosulfure de méthyle.*

PRÉPARATION

On ne l'obtient que par double décomposition.

1. On distille des solutions concentrées de monosulfure de potassium et de méthylsulfate de calcium.

2. On fait passer dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium un courant de vapeur d'éther méthylchlorhydrique, en ayant soin de bien refroidir. Lorsque les vapeurs ne sont plus absorbées, on arrête le courant et l'on distille le liquide au bain-marie, en recueillant les vapeurs dans un récipient refroidi avec de la glace (Regnault).

3. On fait réagir l'éther méthyliodhydrique sur le monosulfure de potassium dissous dans l'alcool méthylique; on distille, on lave le produit distillé avec une solution alcaline, on le rectifie (Baudrimont).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide limpide très mobile; sa densité à 21° est de 0,845; il bout à 37°,5 sous la pression de 754^{mm} (Beckmann).

Il possède au plus haut degré le caractère de composé incomplet; il s'unit par addition directe avec une foule de corps pour former des combinaisons très variées; le chlore donne des produits réguliers de substitution; les oxydants, des corps doués de propriétés basiques.

DÉRIVÉS

Dérivés chlorés. — Ils ont été étudiés par Riche.

Le sulfure neutre de méthyle projeté dans un flacon rempli de chlore s'enflamme brusquement; mais on peut parfaitement régulariser cette action et obtenir toute la série possible des composés substitués :

1. En faisant arriver un courant lent de chlore sur le sulfure de méthyle par un tube dont l'orifice est à 3 ou 4 centimètres de la surface du liquide, celui-ci étant plongé dans la glace fondante et placé à la lumière diffuse, on obtient l'*éther sulfhydrique bichloré* $(C^2ClH)^2(H^2S^2)$: on enlève l'excès de chlore et d'acide chlorhydrique en le maintenant à la température de 50° et en y faisant passer un courant d'acide carbonique sec.

C'est un liquide huileux, jaunâtre, d'odeur désagréable, plus lourd que l'eau; il ne distille pas sans décomposition

2. En répétant dans les mêmes conditions l'action du chlore sur l'éther bichloré, on obtient l'*éther sulfhydrique tétrachloré* $(C^2Cl^2)^2(H^2S^2)$, qu'on purifie de la même façon.

3. Enfin, en exposant à la lumière solaire l'éther tétrachloré, dans une atmosphère de chlore, on obtient l'*éther méthylsulfhydrique perchloré* $(C^2Cl^2)^2(Cl^2S^2)$ mélangé de chlorure de carbone et de chlorure de soufre. On soumet ce mé-

lange à la distillation; les premières parties passent vers 70°, puis le thermomètre monte et se maintient presque jusqu'à la fin entre 150° et 165°; on rectifie de nouveau ce qui a passé entre ces limites de température, et on recueille ce qui distille à 156°-160°.

L'éther méthylsulfhydrique perchloré est un liquide limpide, de couleur ambrée, d'odeur forte et pénétrante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il bout entre 156° et 160°. Il est inattaquable par la potasse.

(Riche.)

Dérivés d'oxydation. — Ils s'obtiennent au moyen de l'acide azotique, et varient suivant la concentration de l'acide et la température.

Avec l'acide azotique étendu (D = 1,25) on obtient l'azotate d'oxysulfure de méthyle $(C^2H^2)^2(H^2S^2)O^2,AzO^5,HO$; c'est un sel cristallisé en longues aiguilles déliquescentes, fusibles à 100°, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool et l'éther : un excès de carbonate de baryte met en liberté l'oxysulfure $(C^2H^2)^2(H^2S^2)O^2$. Celui-ci se combine aux acides et joue le rôle d'une base analogue à l'ammoniaque; il est soluble dans l'eau; il se solidifie dans un mélange réfrigérant; les agents réducteurs (zinc et acide sulfurique) le ramènent à l'état de sulfure neutre de méthyle (Saytzeff).

Chauffé à 100° en tubes scellés avec l'acide azotique concentré, le sulfure de méthyle donne la méthylsulfone $(C^2H^2)^2(S^2H^2)O^4$; celle-ci cristallise en prismes solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 109° et bouillant à 258° sans décomposition; les agents réducteurs la transforment en sulfure de méthyle (Saytzeff).

Dérivés d'addition. — L'éther sulfhydrique neutre se combine directement au brome molécule à molécule, en donnant naissance à la combinaison $(C^2H^2)^2H^2S^2.Br^2$. Ce corps constitue des cristaux tabulaires, jaunâtres, qui, traités par l'oxyde d'argent humide, échangent Br^2 contre O^2 et donnent ainsi, par une oxydation indirecte, l'oxysulfure $(C^2H^2)^2H^2S^2.O^2$. Il se combine aussi aux acides bromhydrique et iodhydrique secs pour donner les composés

$$(C^2H^2)^2H^2S^2.HBr - (C^2H^2)^2H^2S^2.HI.$$

Ces corps sont bien cristallisés; chauffés avec l'eau, ils se scindent en mercaptan méthylique et bromure ou iodure de triméthylsulfine (Cahours) :

$$2[(C^2H^2)^2H^2S^2.HBr] = (C^2H^2)H^2S^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\} S^2Br + HBr.$$

L'éther sulfhydrique neutre forme avec un grand nombre de chlorures et d'iodures métalliques des combinaisons bien cristallisées qui sont de véritables sels doubles; il donne principalement :

Avec le bichlorure de mercure : $(C^2H^2)^2H^2S^2,2HgCl$; on mélange des solutions alcooliques chaudes des deux corps; la combinaison, insoluble dans l'alcool froid, se dépose par refroidissement, sous forme de prismes obliques à base rhombe, qui se décomposent lentement à l'air.

Avec le bichlorure de platine : $(C^2H^2)^2H^2S^2,PtCl^2$; aiguilles jaunes qui se préparent comme le composé mercurique.

Avec le biiodure de mercure : $(C^2H^2)^2H^2S^2,2HgI$; on le prépare en chauffant à 100° en tubes scellés pendant 2 heures, soit du sulfure de mercure avec de l'iodure de méthyle dissous dans l'alcool méthylique, soit la combinaison mercurique $(C^2H^2)^2H^2S^2.2HgCl$ avec de l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique; il se dépose par refroidissement un corps qui a pour formule $(C^2H^2)^2H^2S^22HgI + (C^2H^2)^2H^2S^2$ et qui, repris par l'alcool bouillant, se dédouble par refroidissement et laisse déposer la combinaison $(C^2H^2)^2H^2S^2,2HgI$. Ce sont des cristaux jaunes, fusibles à 87°; ils commencent à se décomposer à 150°; à 180° la décomposition est complètement effectuée en $(C^2H^2)^2H^2S^2$ et $(HgI)^2$.

Les iodures de plomb et d'argent donnent lieu à des combinaisons analogues (Loir).

Enfin, il se combine aussi molécule à molécule aux iodures des radicaux alcooliques. Ces combinaisons, parfaitement définies, révèlent un caractère nouveau : celui d'iodures de véritables bases susceptibles d'être isolées, iodures qui peuvent, par double décomposition, donner naissance aux combinaisons les plus variées. Cahours leur a donné le nom de sulfines; elles sont le type de toute une série de corps homologues, dont le premier terme surtout, les méthylsulfines sont bien connues par les travaux de Cahours. Comme elles sont décrites longuement avec les radicaux organométalliques, nous ne ferons que montrer par quelques exemples le mécanisme qui sert à les former.

Les chlorure, bromure, iodure de méthyle s'unissent directement au sulfure de méthyle pour donner les chlorure, bromure ou iodure de triméthylsulfine :

$$(C^2H^2)^2H^2S^2 + C^2H^2(HI) = \left.\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{array}\right\} S^2I.$$

En remplaçant l'iodure de méthyle par celui d'éthyle, on obtient la diméthyléthylsulfine :

$$(C^2H^2)^2H^2S^2 + C^4H^4(HI) = \left.\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{array}\right\} S^2I.$$

Le bromure de benzyle forme avec lui du bromure de diméthylbenzylsulfine :

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^{14}H^7 \end{array}\right\} S^2Br;$$

ce corps se produit aussi dans la réaction inverse du sulfure de benzyle sur l'iodure de méthyle :

$$\underbrace{2[(C^{14}H^6)^2H^2S^2]}_{\text{Sulfure de benzyle.}} + \underbrace{5[C^2H^2(HI)]}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{3[C^{14}H^6(HI)]}_{\text{Iodure de benzyle.}}$$

$$+ \underbrace{\left.\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{array}\right\} S^2I}_{\text{Iodure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{\left.\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^{14}H^7 \end{array}\right\} S^2I}_{\text{Iodure de diméthylbenzylsulfine.}}$$

En présence d'alcool méthylique, la formation du bromure de diméthylbenzylsulfine se complique de celle d'alcool benzylique et d'éther méthylbenzylique :

$$2[C^{14}H^6(HBr)] + 2[(C^2H^2)^2H^2S^2] + 3C^2H^4O^2 =$$

$$\underbrace{2[(C^2H^3)^3S^2Br]}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^2H^2(C^{14}H^8O^2)}_{\text{Éther méthylbenzylique.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Alcool benzylique.}} + H^2O^2$$

Le bromure d'acétyle donne avec l'éther méthylsulfhydrique du bromure de triméthylsulfine et de l'éther thioacétique :

$$\underbrace{2[(C^2H^2)^2H^2S^2]}_{\text{Éther méthylsulfhydrique.}} + \underbrace{C^4H^3BrO^2}_{\text{Bromure d'acétyle.}} = \underbrace{(C^2H^3)^3S^2Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^2H^2(C^4H^4S^2O^2)}_{\text{Éther méthylthioacétique.}}$$

Le bromure de cyanogène donne du bromure de triméthylsulfine et du sulfocyanate de méthyle :

$$2[(C^2H^2)^2H^2S^2] + C^2Az\,Br = (C^2H^3)^3S^2Br + C^2H^2(C^2H^2AzS^2).$$

Les iodures des radicaux diatomiques tels que l'iodure de méthylène ou celui d'éthylène donnent encore de l'iodure de triméthylsulfine et un sulfure du radical :

$$3[(C^2H^2)^2H^2S^2] + \underbrace{C^2H^2I^2}_{\text{Iodure de méthylène.}} = 2[(C^2H^3)^3S^2I] + \underbrace{C^2H^2S^2}_{\text{Sulfure de méthylène.}}$$

$$3[(C^2H^2)^2H^2S^2] + \underbrace{C^4H^4I^2}_{\text{Iodure d'éthylène.}} = 2[(C^2H^3)^3S^2I] + \underbrace{C^4H^4S^2}_{\text{Sulfure d'éthylène.}}$$

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLSULFHYDRIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^4H^4)H^2S^2$
       { At. : $CH^3.C^2H^5.S.$

Syn. : *Sulfure d'éthyle et de méthyle.*

PRÉPARATION.

On chauffe en tubes scellés à 150°, en ayant bien soin de ne pas dépasser cette température de l'éther triéthyldisulfophosphorique mélangé avec le double de son volume d'alcool méthylique. Au bout de quelques heures la réaction est terminée; le tube renferme un liquide éthéré brunâtre et une masse vitreuse presque incolore et soluble dans l'eau.

On distille la couche éthérée qui est presque toujours souillée de produits secondaires résultant principalement de la décomposition de l'acide diéthyl-

disulfophosphorique. La réaction qui lui donne naissance peut se représenter ainsi :

$$\underbrace{(C^4H^4)^3PH^3O^4S^4}_{\text{Éther triéthyldisulfophosphorique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Alcool méthylique.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2PH^3O^6S^2}_{\text{Acide diéthylsulfophosphorique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\} H^2S^2}_{\text{Éther méthyléthylsulfhydrique.}}$$

(Carius).

PROPRIÉTÉS.

Le liquide distillé bout à 58°,8—59°,5 (corr.) sous la pression de 757 millimètres (Carius), à 65°-66° (Krüger). La densité à 20° est de 0,837. La densité de vapeur est de 2,609 (théorie = 2,626).

Il donne par oxydation ménagée l'oxysulfure $(C^2H^2)(C^4H^4)H^2S^2O^2$. Oxydé par l'acide azotique fumant ou le permanganate de potasse, il donne le corps $(C^2H^2)(C^4H^4)S^2H^2O^4$: petits cristaux fusibles à 56° solubles dans l'eau et l'alcool, très solubles dans la benzine et le chloroforme, peu solubles dans l'éther (Beckmann).

Il forme, avec le bichlorure de mercure, la combinaison $(C^2H^2)(C^4H^4)H^2S^2.(HgCl^2)$ (Carius), et avec le biiodure de mercure le corps $(C^2H^2)(C^4H^4)H^2S^2.HgI$, cristaux jaunes pulvérulents (Linnemann).

ÉTHER MÉTHYLSÉLÉNHYDRIQUE NEUTRE.

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2H^2Se^2$
At. : $(CH^3)^2.Se$.

Syn. : *Séléniure de méthyle.*

PRÉPARATION.

On distille du méthylsulfate de potassium avec du séléniure de sodium ou avec du pentaséléniure de phosphore et de la soude. Le liquide distillé est rectifié (Loring et Jackson).

PROPRIÉTÉS.

C'est un liquide incolore, très mobile, très réfringent, d'une odeur repoussante. Il bout à 58°,2 ; il brûle avec une flamme bleue ; il est plus dense que l'eau ; celle-ci le décompose peu à peu surtout à chaud ; il est soluble dans l'alcool et l'éther.

Il donne avec le bichlorure de platine un précipité qui a pour formule $(C^2H^2)^2H^2Se^2PtCl^2$, qui se dépose de sa solution alcoolique en cristaux jaunes.

Il se dissout dans l'acide azotique en donnant l'azotate de diméthylsélénine $(C^2H^2)^2H^2Se^2O^2.AzO^5HO$. Ce sel cristallise en longs prismes incolores fusibles à 90°,5, volatils au-dessous de 100°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique déterminent dans la solution aqueuse concentrée de ce sel des précipités ayant pour for-

mule $(C^2H^2)^2H^2Se^2Cl^2 - (C^2H^2)^2H^2Se^2Br^2 - (C^2H^2)^2H^2Se^2I^2$. Le premier seul a été obtenu à l'état de pureté ; il cristallise de sa solution alcoolique chaude en cristaux foliacés fusibles à 59°,5 ; les deux autres sont beaucoup plus instables ; le bromure fond à 82°, mais en se décomposant (Loring et Jackson).

L'éther méthylsélénhydrique forme avec les iodures des radicaux alcooliques des combinaisons analogues à celles que forme l'éther méthylsulfhydrique ; Cahours a préparé l'iodure de triméthylsélénine. (Voir *Radicaux organométalliques.*)

ÉTHER MÉTHYLTELLURHYDRIQUE NEUTRE.

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2H^2Te^2$
At. : $(CH^3).Te$.

PRÉPARATION.

On distille du tellurure de potassium avec du méthylsulfate de baryum (Wöhler et Déan).

PROPRIÉTÉS.

C'est un liquide huileux d'une odeur fétide. Il bout à 82°.

L'acide azotique l'oxyde et donne l'azotate de diméthyltellurine $(C^2H^2)^2H^2Te^2O^2.AzO^5HO$. L'acide chlorhydrique forme dans la solution concentrée de ce sel un précipité cristallin de chlorure de diméthyltellurine $(C^2H^2)^2H^2Te^2Cl^2$ fusible à 97°,5 (Wöhler et Déan). L'oxyde d'argent humide met en liberté la base $(C^2H^2)^2H^2Te^2O^2$, susceptible de se combiner de nouveau aux acides.

Il forme avec les acides de véritables sels ; avec le brome et l'iode, des composés d'addition : les premiers se préparent en unissant directement les deux composants (Heeren), les seconds en chauffant à 80° pendant 48 heures le tellure en poudre avec l'iodure ou le bromure de méthyle (Demarçay).

On a exposé, au chapitre des Radicaux organométalliques, comment la tétratomicité du soufre, du sélénium et du tellure, ainsi que le caractère incomplet des éthers sulfhydriques, sélénhydriques et tellurhydriques, conduisent à envisager ceux-ci comme des radicaux ; la question est longuement développée à ce point de vue dans ce chapitre.

ÉTHER MÉTHYLAZOTEUX

Form. { Éq. : $C^2H^2(AzO^3HO)$
At. : H^3AzOC^2

Syn. : *Azotite de méthyle.*

FORMATION.

Il se forme dans l'action de l'acide nitrique sur la brucine (Gerhardt — Liebig

— Laurent — Rosengarten), et dans la réaction de l'azotite d'argent sur l'iodure de méthyle en même temps que son isomère le nitrométhane.

PRÉPARATION

On chauffe un mélange d'acide azotique ($D = 1,3$) et d'alcool méthylique à parties égales, avec du cuivre ou de l'acide arsénieux qui réduisent l'acide azotique à l'état d'acide azoteux. On fait passer les gaz qui se dégagent : d'abord dans un récipient refroidi par de l'eau à la température ordinaire, puis dans une série de flacons renfermant de la potasse en solution étendue, du sulfate ferreux, du chlorure de calcium fondu, pour absorber l'acide entraîné, le bioxyde d'azote et l'humidité ; les gaz sont recueillis sur le mercure ou condensés dans un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel (Strecker).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide jaunâtre, bouillant vers — 12°. Il a été peu étudié.

Isomère de l'éther méthylnitreux. — Lorsqu'on fait réagir le nitrite d'argent sur l'iodure de méthyle, on n'obtient que fort peu de nitrite de méthyle ; le produit principal de la réaction est son isomère, le nitrométhane ou formène nitré $C^2H^3(AzO^4)$ (Meyer). (Voir *Encyclopédie chimique, Carbures d'hydrogène ; Formène nitré*, p. 161).

ÉTHER MÉTHYLAZOTIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(AzO^5,HO)$.
{ At. : CH^3AO^3.

Syn. : *Azotate de méthyle.*
Il a été découvert par Dumas et Péligot en 1835.

PRÉPARATION

L'action directe de l'acide azotique sur l'alcool méthylique ne fournit que des traces d'éther méthylazotique : il se forme presque uniquement des vapeurs nitreuses et de l'acide formique avec de l'éther méthylformique ; on est obligé d'avoir recours à des procédés indirects.

1. On introduit dans une vaste cornue tubulée 50 gr. d'azotate de potassium pulvérisé, et on verse peu à peu par la tubulure un mélange récemment préparé de 100 gr. d'acide sulfurique et de 50 gr. d'alcool méthylique. La réaction s'établit d'elle-même et la chaleur développée par l'action chimique suffit pour faire distiller presque la totalité de l'éther. Les vapeurs qui se dégagent passent dans une solution saturée de chlorure de sodium bien refroidie, et de là dans un récipient également refroidi : on réunit les liqueurs distillées, on sépare la couche huileuse plus dense que l'eau, on la rectifie à plusieurs

reprises sur un mélange d'oxyde de plomb et de chlorure de calcium fondu. Enfin on soumet le liquide à la distillation fractionnée en recueillant ce qui passe à 66° (Dumas et Péligot).

2. On verse lentement un mélange d'acide sulfurique et d'alcool méthylique, fait dans les mêmes proportions que pour l'acide méthylsulfurique, dans un autre mélange de 2 p. d'acide sulfurique et de 1 p. d'acide azotique fumant, en ayant soin de bien refroidir et d'agiter constamment. Le liquide se trouble et au bout d'une heure environ l'éther vient nager à la surface; on le lave et on le rectifie comme ci-dessus (Champoni).

3. Il est préférable d'employer le procédé suivant, calqué sur le procédé employé pour l'éther éthylazotique :

On distille au tiers un mélange formé de 200^{cc} d'alcool méthylique, 40 gr. d'azotate d'urée, et 150^{cc} d'acide azotique concentré (D = 1,31); on verse sur le résidu 170^{cc} d'alcool méthylique et 130^{cc} d'acide azotique, et on distille une deuxième fois; enfin on ajoute au résidu 150^{cc} d'alcool méthylique, 110^{cc} d'acide azotique et 10 gr. d'azotate d'urée, et on distille une troisième fois. Les produits de la distillation sont réunis et rectifiés (Carey Lea).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée; sa densité est de 1,182 à 22°; il bout à 66°. Il brûle avec une flamme jaune; il détone par le choc; sa vapeur surchauffée vers 150° détone avec violence; les produits de la détonation sont constitués par de l'acide azoteux, de l'acide carbonique et de l'eau (Dumas et Péligot); étendu de deux fois son poids d'acétone ou d'alcool méthylique, il perd ses propriétés détonantes; en le faisant absorber par diverses substances solides et pulvérulentes telles que le kieselguhr, le tripoli, on a obtenu des dynamites analogues à celles qu'on obtient avec la nitroglycérine (Charles Girard).

La potasse solide le décompose très facilement, surtout si elle est en solution dans l'alcool méthylique; il se forme de l'azotate de potassium et de l'éther méthylique (Berthelot) :

$$2[C^2H^2(AzO^5.HO)] + 2KHO^2 = 2KO.AzO^5 + C^2H^2(C^2H^4O^2) + H^2O^2$$
$$C^2H^4O^2 + C^2H^2(AzO^5.HO) + KHO^2 = KO.AzO^5 + C^2H^2(C^2H^4O^2) + H^2O^2.$$

Chauffé avec l'amylate de sodium, il donne l'éther méthylamylique. Il distille sans altération sur le sodium (Chapman et Smith). Chauffé avec l'ammoniaque, il donne du nitrate de méthylamine (Juncadella).

ÉTHER MÉTHYLSULFUREUX ACIDE

Ce corps n'est pas connu jusqu'à présent; on n'a préparé que l'éther neutre.

ACIDE MÉTHYLSULFUREUX ISOMÉRIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(S^2H^2O^6)$.
{ At. : $CH^3.SHO^3$.

Syn. : *Acide méthylsulfonique.*

PRÉPARATION

1. Il a été préparé pour la première fois par Kolbe en hydrogénant, soit au moyen de l'amalgame de sodium, soit au moyen de l'hydrogène naissant dégagé par un couple zinc-cuivre, l'acide trichlorométhylsulfureux (dérivé lui-même du chlorure triméthylsulfureux ou sulfite de perchlorure de carbone de Berzélius) (Kolbe) :

$$\underbrace{C^2Cl^2(S^2HClO^6)}_{\text{Acide trichlorométhylsulfureux.}} + 3H^2 = 3HCl + \underbrace{C^2H^2(S^2H^2O^6)}_{\text{Acide méthylsulfureux.}}$$

Il est plus facile de l'isoler en employant les méthodes suivantes.

2. On oxyde soit les éthers sulfhydrique ou sulfocyanique, soit le bisulfure de méthyle, en les chauffant légèrement avec de l'acide azotique étendu (D = 1,23). On évapore au bain-marie pour chasser l'acide en excès ; on étend d'eau et on neutralise par le carbonate de plomb. On filtre, on chasse le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on filtre de nouveau et on évapore (Muspratt).

3. On chauffe à 140° environ, en vase clos, une solution concentrée de sulfite de sodium avec de l'éther méthyliodhydrique.

Le contenu des tubes est évaporé et traité par l'alcool bouillant ; celui-ci abandonne par refroidissement des cristaux qu'on purifie par plusieurs cristallisations semblables dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi des cristaux qui possèdent une formule assez compliquée, $4[C^2H^2(S^2NaO^6)] + NaI$. On dissout ce sel dans l'eau, on enlève l'iodure alcalin en y versant une solution d'azotate de plomb ; on chasse l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré ; on évapore à siccité et on reprend par l'alcool bouillant qui, par refroidissement, laisse déposer le sel de potasse $C^2H^2(S^2HKO^6)$, avec lequel on peut reproduire, en l'unissant à l'iodure de potassium, la combinaison primitive.

Le sel de potasse décomposé par une quantité équivalente d'acide sulfurique fournit l'acide libre identique avec celui décrit par Kolbe et Musspratt. (Collmann.)

L'acide méthylsulfureux est instable, ses propriétés sont peu connues ; c'est un liquide incolore visqueux, il se décompose à partir de 130°.

Il forme des sels très bien cristallisés ; on les prépare soit par double décomposition au moyen du sel de potasse, soit par l'action de l'acide libre sur un oxyde ou un carbonate.

On connaît :

Le sel de potassium $C^2H^2(S^2HKO^6)$, très soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, insoluble dans l'eau, cristallisé en aiguilles soyeuses.

Le sel d'ammonium $C^2H^2(S^2HAzH^4O^6)$, longs cristaux déliquescents.

Le sel de baryum $C^2H^2(S^2HBaO^6) + 3H^2O^2$.

Le sel de plomb $C^2H^2(S^2HPbO^6) + H^2O^2$, prismes rhomboïdaux anhydres au-dessus de 100°, inaltérables à l'air.

Le sel de cuivre $C^2H^2(S^2HCuO^6) + 5H^2O^2$, tables rhombiques, très solubles dans l'eau.

Le sel d'argent $C^2H^2(S^2HAgO^6)$, lentement décomposé par la lumière. (Kolbe, Collmann.)

Lorsqu'on verse 1 partie d'acide méthylsulfureux sur un peu plus de 2 parties de perchlorure de phosphore, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme un corps $C^2H^2(S^2HClO^4)$ qu'on a appelé chlorure méthylsulfureux parce que, sous l'influence de la potasse, il se dédouble en acide chlorhydrique et acide méthylsulfureux. C'est un liquide mobile incolore, d'une odeur suffocante, plus dense que l'eau, bouillant à 150°-153°. L'eau et les alcalis le décomposent, comme on l'a vu plus haut, en acide chlorhydrique et acide méthylsulfureux.

ÉTHER MÉTHYLSULFUREUX NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2(S^2H^2O^6)$.
       { At. : $(CH^3)^2SO^3$.

Syn. : *Sulfite neutre de méthyle.*

PRÉPARATION

1. On fait tomber petit à petit de l'alcool méthylique employé en excès sur du sous-chlorure de soufre; la réaction est très violente, il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique et de l'éther méthylchlorhydrique; il reste dans le récipient de l'éther méthylsulfureux neutre mélangé d'une petite quantité d'éther acide et de mercaptan méthylique; on soumet ce mélange à des distillations fractionnées à 120°-125° (Carius) :

$$3C^2H^4O^2 + 2S^2Cl = (C^2H^2)^2S^2H^2O^6 + (C^2H^2)HCl + H^2S^2 + HCl.$$

2. On fait agir le chlorure de thionyle sur l'alcool méthylique absolu ; il se forme de l'éther neutre et il se dégage de l'acide chlorhydrique (Carius) :

$$SCl^2O^2 + 2C^2H^4O^2 = 2HCl + (C^2H^2)^2S^2H^2O^6.$$

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur agréable; sa densité est de 1,045 à 16°; sa densité de vapeur est de 3,655. Il bout à 121°-122° (Würtz), à

125° (Carius). Il se transforme à l'air humide en acide sulfureux et alcool méthylique.

Mis en solution alcoolique, il donne avec la potasse du méthylsulfite de potasse; avec l'ammoniaque il fournit du sulfite d'ammonium et du bisulfite de méthylamine, cette dernière réaction s'effectue à 120°-140° en tubes scellés :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^2\\C^2H^2\end{matrix}\right\} S^2H^2O^6}_{\text{Éther méthylsulfureux neutre.}} + 4AzH^3 = \underbrace{S^2(AzH^4)^2O^6}_{\text{Sulfite d'ammonium.}} + \underbrace{S^2\left[zA\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^2H^3\end{matrix}\right.\right]^2 O^6}_{\text{Sulfite de méthylamine.}}$$

Le perchlorure de phosphore donne naissance à du chlorure de thionyle et à du chlorure de méthyle. (Carius.)

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLSULFUREUX

Form. $\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. : } (C^2H^2)(C^4H^4)S^2H^2O^6.\\ \text{At. : } CH^3.C^2H^5.S^2O^6.\end{array}\right.$

Syn. : *Sulfite neutre de méthyle et d'éthyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait réagir le chlorure éthylsulfureux sur l'alcool méthylique sodé :

$$C^4H^4(S^2HClO^4) + C^2H^3NaO^2 = (C^2H^2)(C^4H^4)(S^2H^2O^6) + NaCl.$$

C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable ; sa densité à 18° est égale 1,0675, sa densité de vapeur à 4,3045.

Il bout à 140°-142. Il s'altère lentement à l'air humide. (Carius.)

ÉTHER MÉTHYLSULFURIQUE ACIDE

Form. $\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. : } C^2H^2(S^2H^2O^8).\\ \text{At. : } CH^3.SO^4H.\end{array}\right.$

Syn. : *Acides méthylsulfurique, sulfométhylique ; — sulfate acide de méthyle.*
Il a été obtenu pour la première fois par Dumas et Péligot.

PRÉPARATION

1. On décompose le sulfométhylate de baryum dissous dans l'eau par une quantité équivalente d'acide sulfurique ajoutée petit à petit de façon à saturer exactement ; on filtre et on évapore à froid dans le vide au-dessus d'un vase

renfermant de l'acide sulfurique. Quand la solution a acquis la consistance sirupeuse, elle cristallise spontanément en aiguilles blanches. (Dumas et Péligot.)

2. On fait tomber goutte à goutte 28 p. d'alcool méthylique dans 100 p. de chlorure de sulfuryle refroidi à 0°; la réaction est très vive et accompagnée d'un grand dégagement d'acide chlorhydrique; elle s'effectue suivant l'équation

$$S^2O^6HCl + C^2H^4O^2 = HCl + C^2H^2(S^2H^2O^8).$$

Le produit brut est constitué par de l'acide méthylsulfurique souillé de 10 pour 100 environ d'impuretés ; on le sépare au moyen de l'éther sec qui le dissout. (Claesson.)

PROPRIÉTÉS

D'après Dumas et Péligot, il serait cristallisé en aiguilles blanches très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool.

D'après Claesson, l'acide de Dumas et Péligot serait un hydrate du véritable acide méthylsulfurique; celui-ci serait un liquide oléagineux légèrement coloré, ne se solidifiant pas à — 30°. Il se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur; il est miscible à l'éther, l'eau l'enlève à cette solution. Une chaleur de 100° ne l'altère pas; chauffé au delà même dans le vide à 130°-140°, il se décompose régulièrement et presque théoriquement en acide sulfurique et éther méthylsulfurique neutre,

$$2[C^2H^2(S^2H^2O^8)] = S^2H^2O^8 + (C^2H^2)^2S^2H^2O^8.$$

On recueille à la distillation un liquide incolore bouillant à 187°-188°, d'une densité égale à 1,327 à 18°, identique avec l'éther sulfurique neutre préparé par Dumas et Péligot. A une chaleur plus élevée il se détruit complètement avec formation d'acide sulfureux et carbonique, etc.

Les méthylsulfates sont bien cristallisés et bien définis; ils sont tous solubles dans l'eau ; ceux des métaux alcalins, soumis à la distillation sèche, donnent de l'éther méthylsulfurique neutre en assez grande quantité, mais celui-ci est accompagné d'eau, d'acide sulfureux et de carbures d'hydrogène : il reste un sulfate alcalin comme résidu.

Le sel de potassium $C^2H^2(SHKO^8) + HO$ cristallise en tables rhomboïdales déliquescentes; il se prépare par double décomposition entre le sel de baryum et le sulfate de potassium.

Le sel de baryum $C^2H^2(S^2HBaO^8) + H^2O^2$ cristallise en lames carrées, incolores, efflorescentes. On le prépare en versant peu à peu 2 p. d'acide sulfurique concentré dans 1 p. d'alcool méthylique, la chaleur qui se dégage est suffisante pour produire la combinaison; on étend le mélange de 4 à 5 volumes d'eau, on le sature par du carbonate de baryte en léger excès, on filtre, on évapore d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec. Il est très soluble dans l'eau, il sert à préparer l'acide méthylsulfurique et les autres méthylsulfates par double décomposition.

Le sel de calcium $C^2H^2(S^2HCaO^8)$ est anhydre; il cristallise en octaèdres très déliquescents, il se prépare comme celui de baryum.

Le sel de plomb $C^2H^2(S^2HPbO^8)$ cristallise en prismes anhydres, il se prépare comme celui de baryum.

Le sel d'uranyle $C^2H^2(S^2H(U^2O^2)O^8) + HO$ est en cristaux déliquescents; on l'obtient par double décomposition entre le méthylsulfate de baryum et le sulfate d'uranyle.

(Dumas et Péligot.)

ÉTHER MÉTHYLSULFURIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2(S^2H^2O^8)$.
{ At. : $(CH^3)^2SO^4$.

Syn : *Sulfate neutre de méthyle.*

Il se produit dans la distillation sèche des sulfométhylates alcalins et alcalino-terreux.

PRÉPARATION

1. On mélange 1 partie d'alcool méthylique avec 10 parties d'acide sulfurique concentré; on distille en ayant soin de maintenir une ébullition lente, mais continue, afin d'éviter les boursouflements du liquide. Le produit de la distillation se partage en deux couches : c'est l'inférieure qu'on recueille; on la lave avec de l'eau pour enlever l'acide sulfureux, l'acide sulfurique entraîné et l'alcool en excès; on l'agite avec du chlorure de calcium fondu pour enlever l'eau et l'alcool qu'elle retient, puis on la rectifie à plusieurs reprises sur de la baryte caustique en poudre, afin d'enlever les dernières traces d'acides; enfin on l'expose dans le vide sec. (Dumas et Péligot.)

2. D'après Marja Mazurowska et Behrend, l'éther méthylsulfurique neutre se formerait dans l'action du chlorure de sulfuryle sur l'alcool méthylique. D'après le premier auteur, cette formation s'opérerait directement avec dégagement d'eau et d'acide chlorhydrique, en versant peu à peu 2 molécules d'alcool méthylique dans 1 molécule de chlorure de sulfuryle, chauffant le produit brut au bain-marie pour chasser l'excès d'eau et d'acide chlorhydrique, et séchant dans le vide. D'après Behrend, il se formerait d'abord du chlorure méthylsulfurique $C^2H^2(S^2O^6HCl)$, qui, sous l'influence d'une légère chaleur et d'un excès d'alcool méthylique, se transformerait en éther neutre ou sulfate diméthylique. Claesson a combattu vivement ces résultats et s'est attaché à démontrer, comme on l'a vu plus haut, qu'il se formait dans ces conditions de l'acide méthylsulfurique et que ces auteurs n'avaient entre les mains que des produits impurs ou des mélanges.

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, d'une consistance huileuse, d'une odeur alliacée, d'une densité égale à 1,324 à 22°. Il bout à 188° sous la pression de 761^{mm}. Lorsqu'il est bien sec, il est assez stable et peut supporter sans se décomposer une température de 200°. L'eau froide le décompose lentement, l'eau bouil-

lante et des alcalis très rapidement en alcool méthylique et acide sulfométhylique.

Il possède la propriété importante de se prêter facilement aux doubles décompositions éthérées. Ainsi, chauffé avec le chlorure de sodium fondu, il donne le chlorure de méthyle ; avec le fluorure de potassium, le fluorure de méthyle ; avec le benzoate et le formiate de sodium, le benzoate et le formiate de méthyle ; avec le cyanure de mercure, le cyanure de méthyle ; avec les divers sulfures alcalins, les éthers sulfhydriques ou le mercaptan méthylique.

Soumis à un courant de gaz ammoniac sec, il s'échauffe et se convertit en une masse cristalline constituée par un mélange de sulfate de méthyle non attaqué et de sulfamate de méthyle ; ce dernier s'obtient sans mélange en traitant le sulfate neutre de méthyle par l'ammoniaque liquide ; on agite les deux corps ; l'action est des plus vives et doit être opérée sur de petites quantités à la fois, moins de 8 grammes de matière, sous peine de s'exposer à de violentes projections. Après la réaction, il reste un liquide entièrement miscible à l'eau, que l'on évapore dans le vide sec. Il se cristallise dans ces conditions en grandes lames cristallines transparentes et volumineuses très déliquescentes. Dumas et Péligot lui assignent la composition suivante :

$$\left.\begin{matrix} AzH^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} (SO^3)^2$$

(Dumas et Péligot).

D'après Claesson il se formerait, si l'ammoniaque est en excès, du méthylsulfate de méthylamine, et si l'éther est en excès, du méthylsufate de tétraméthylammonium ainsi que du méthylsulfate d'ammoniaque (Claesson et Lundwal).

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLSULFURIQUE

$$\text{Form.} \left\{\begin{matrix} \text{Éq. : } (C^2H^2)(C^4H^4)S^2H^2O^8. \\ \text{At. : } CH^3.C^2H^5.SO^4. \end{matrix}\right.$$

Syn. : *Sulfate neutre de méthyle et d'éthyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On a vu plus haut que le chlorure méthylsulfurique, traité par un excès d'alcool méthylique, donne le sulfate neutre de méthyle ; d'après Behrend, en le traitant par l'alcool éthylique on obtiendrait l'éther méthyléthylsulfurique neutre,

$$C^2H^2(S^2O^6.HCl) + C^4H^6O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} S^2H^2O^8 + HCl.$$

Ce serait, d'après lui, un corps huileux, ne pouvant bouillir sans se décomposer ; l'eau froide le dédoublerait en alcool méthylique et acide sulfovinique (Behrend).

ÉTHER MÉTHYLCARBONIQUE ACIDE

Syn. : *Acide méthylcarbonique.*

Il dérive, comme l'éther méthylcarbonique neutre, de l'acide carbonique normal $C^2H^2O^6 = C^2O^4,H^2O^2$. Il est inconnu à l'état de liberté; on a préparé seulement le sel de baryum $(C^2H^2)(C^2HBaO^6)$.

PRÉPARATION DU SEL DE BARYUM

On fait passer un courant d'acide carbonique pur et sec dans une solution alcoolique de méthylate de baryum. Il se forme un précipité blanc nacré qui, lavé à l'alcool méthylique et séché, présente la composition du méthylcarbonate de baryum $(C^2H^2)(C^2HBaO^6)$.

Il est insoluble dans les alcools méthylique et éthylique, très soluble dans l'eau, qui le décompose lentement en carbonate de baryum et alcool méthylique; dans l'eau bouillante la décomposition est instantanée (Dumas et Péligot).

ÉTHER MÉTHYLCARBONIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2(C^2H^2O^6)$.
At. : $(CH^3)^2.CO^3$.

Syn. : *Carbonate neutre de méthyle, — Orthocarbonate de méthyle.*

PRÉPARATION

On chauffe pendant longtemps au réfrigérant ascendant du chlorocarbonate de méthyle pur et étendu d'un peu d'eau sur de l'oxyde de plomb. On isole l'éther par des distillations fractionnées; on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau (Councler).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'éther. Il bout à 90°,6 (Rœse — Schreiner), à 92°-97° (Councler); sa densité à 22° est de 1,069; il se solidifie un peu au-dessous de 0° et fond vers + 0,7°. Son indice de réfraction est de 1,3748 (Bruno et Roese).

En faisant réagir sur lui le chlore pendant plusieurs jours, sous l'influence des rayons solaires, le tout se convertit en une masse de cristaux ayant l'apparence du givre et qui présentent la composition de l'éther méthylcarbonique perchloré $(C^2Cl^2)^2(C^2Cl^2O^6)$; ils sont fusibles à 78°-79°; ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther; la chaleur décompose ce corps en acide carbonique, méthane perchloré et oxychlorure de carbone : $(C^2Cl^2)^2(C^2Cl^2O^6) = C^2O^4 + C^2Cl^4 + C^2O^2Cl^2$ (Councler).

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^4H^4)(C^2H^2O^6)$.
At. : $CH^3.C^2H^5.CO^3$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

1. On distille un mélange de méthylsulfate et d'éthylcarbonate de potassium,

$$C^2H^2(C^2HKO^6) + C^4H^4(C^2HKO^6) = (C^2H^2)(C^4H^4)C^2H^2O^6 + C^2K^2O^6$$

(Chancel).

2. On fait réagir l'éther éthylformique chloré sur le méthylate de sodium ou l'éther méthylformique chloré sur l'alcoolate de sodium (Schreiner. — Roese) :

$$C^4H^4(C^2HClO^4) + C^2H^3NaO^2 = (C^2H^2)(C^4H^4)C^2H^2O^6 + NaCl.$$

Il bout à 109°,2 (corr.). Sa densité à 33°,5 est de 1,002.

ÉTHER MÉTHYLPROPYLCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^6H^6)(C^2H^2O^6$.
At. : $C^2H^3C^3H^7.CO^3$.

Il se prépare comme l'éther méthyléthylique, en remplaçant l'éthylsulfate par le propylsulfate de sodium et l'alcoolate de sodium par le propylate.
Il bout à 130°,8 (corr.); sa densité à 27° est de 0,978 (Roese).

ÉTHER MÉTHYLISOBUTYLCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^8H^8)(C^2H^2O^6)$.
At. : $CH^3.C^4H^9.CO^3$.

Il se prépare comme le précédent en employant soit l'isobutylsulfate au lieu du propylsulfate de sodium, soit l'isobutylate au lieu du propylate de sodium.
Il bout à 143°,6 (corr.); sa densité à 27° est de 0,951 (Roese).

ÉTHER MÉTHYLCHLOROCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^2O^4,HCl.)$.
At. : $CH^3.CO^2Cl$.

Syn.: *Chlorocarbonate de méthyle, — Chloroxycarbonate de méthyle.*

FORMATION

Il prend naissance lorsqu'on fait réagir l'alcool méthylique anhydre : soit sur l'éther méthyloxalique perchloré (Cloëz) ; il se forme en même temps de l'éther méthyloxalique) :

$$C^2Cl^2(C^4Cl^2O^8) + 4C^2H^4O^2 = (C^2H^2)^2(C^4H^2O^8) + 2[(C^2H^2)(C^2O^4,HCl)] + 4HCl;$$

soit sur l'éther formique perchloré ; il se forme simultanément de l'éther méthyltrichloracétique (Cloëz) :

$$C^4Cl^4(C^2Cl^2O^4) + 2C^2H^4O^2 = C^2H^2(C^2O^4,HCl) + C^2H^2(C^4HCl^3O^4) + 2HCl.$$

PRÉPARATION

On fait tomber lentement de l'alcool méthylique dans un ballon rempli de gaz chlorocarbonique ; la température s'élève beaucoup, et se termine en quelques instants. On lave le produit brut à l'eau et on le rectifie en le distillant au bain-marie sur un grand excès d'oxyde de plomb et de chlorure de calcium fondu. On fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium fondu pour enlever les dernières traces d'eau.

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, très volatil, plus lourd que l'eau ; il brûle avec une flamme verte ; l'ammoniaque le convertit en carbonate de méthyle (Dumas et Péligot). Chauffé dans un tube scellé, au bain-marie, avec du chlorure de zinc anhydre, il se scinde en éther méthylchlorhydrique et acide carbonique (Boutlerow).

ÉTHERS MÉTHYLTHIOCARBONIQUES

Les éthers méthylthiocarboniques ou méthylsulfocarboniques sont loin de former une série aussi régulière et aussi complète que les composés éthyliques correspondants. La théorie et la classification de cette classe de corps sont exposées au chapitre de l'alcool éthylique qui offre des représentants de tous les termes de la série.

ÉTHER MÉTHYLDITHIOCARBONIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^2H^2S^4O^2)$.
At. : $(CH^3)\,CHS^2O$.

Syn : *Acide xanthométhylique.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On ne le connaît qu'à l'état de sel de potassium. Le sel de potassium $(C^2H^2)(C^2HKS^4O^2)$ se prépare en mélangeant du sulfure de carbone avec du méthylate de sodium en présence de l'alcool méthylique. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches soyeuses (Dumas et Péligot).

La solution aqueuse traitée par une solution d'iode dans l'alcool méthylique donne de l'iodure de potassium et un corps ayant pour formule $C^8H^6S^8O^4 = (C^2H^3)^2(C^2S^4O^2)^2$ (persulfure méthyldithiocarbonique) :

$$2[(C^2H^2)\,(C^2HKS^4O^2)] + I^2 = 2KI + (C^2H^2(C^2S^4O^2)^2 \qquad \text{(Desains).}$$

ÉTHER MÉTHYLDITHIOCARBONIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2(C^2H^2S^4O^2) = (C^2H^2)[(C^2H^2)(C^2H^2S^4O^2)]$.
At. : $(CH^3)^2.CHS^2O$.

Syn. : *Éther méthylxanthique, — Méthylxanthate de méthyle.*

PRÉPARATION

1° On fait réagir le méthylxanthate de potassium sur l'iodure de méthyle (Salomon).

2° On fait réagir l'iode en poudre sur une solution de méthylxanthate de potassium ; il se forme de l'oxyde de carbone, de l'iodure de potassium et du soufre comme produits secondaires :

$$2[(C^2H^2)(C^2HKS^4O^2)] + I^2 = 2KI + C^2O^2 + 2S^2 + (C^2H^2)^2C^2H^2S^4O^2$$
(Cahours).

PROPRIÉTÉS

Il bout à 167°-168° : sa densité à 18° est de 1,176 (Salomon).

L'ammoniaque le dédouble en méthylxanthogénamide et mercaptan méthylique. L'alcoolate de potassium donne naissance à l'éther éthylique de l'acide xanthométhylique, le radical éthyle déplaçant à moitié le radical méthyle. (Salomon et Manitz).

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLDITHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^4H^4)(C^2H^2S^4O^2) = C^2H^2[(C^4H^4)(C^2H^2S^4O^2)]$.
At. : $CH^3.C^2H^5.CS^2O$.

Syn. : *Éther méthylxanthoéthylique, — Xanthoéthylate de méthyle. — Éthylxanthate de méthyle, — Éther méthyléthylsulfothiocarbonique.*

PRÉPARATION

On fait agir le xanthoéthylate de potassium sur l'iodure de méthyle (Salomon et Manitz), ou encore sur le méthylsulfate de potassium (Chancel).

PROPRIÉTÉS

Il bout à 184° (Salomon et Manitz), à 175° (Chancel); sa densité à 18° est de 1,129.

L'ammoniaque alcoolique le transforme en éthylxanthogénamide et mercaptan méthylique; la potasse alcoolique donne naissance à l'éther éthyldithiocarbonique neutre $(C^4H^4)^2(C^2H^2S^4O^2)$. (Salomon et Manitz.)

ÉTHER ÉTHYLMÉTHYLDITHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)(C^2H^2)(C^2H^2S^4O^2) = C^4H^4[(C^2H^2)(C^2H^2S^4O^2)]$.
At. : $C^2H^5O.CS^2.CH^3$.

Syn. : *Éther éthylxanthométhylique, — Xanthométhylate d'éthyle, — Méthylxanthate d'éthyle.*

PRÉPARATION

On fait réagir le xanthométhylate de potassium sur l'iodure d'éthyle. (Salomon et Manitz.)

PROPRIÉTÉS

Comme son isomère l'éther méthylxanthoéthylique il bout à 184° (Salomon); sa densité est la même : 1,129 à 18°; mais cette identité ne se poursuit pas dans les dédoublements.

L'ammoniaque alcoolique le dédouble en méthylxanthogénamide et mercaptan éthylique; la potasse alcoolique ne donne pas, comme avec son isomère, l'éther éthyldithiocarbonique neutre, pas plus que le xanthométhylate de potassium comme on pouvait le prévoir, mais l'éthylxanthate de potassium $(C^4H^4)(C^2HKS^4O^2)$. (Salomon et Manitz.)

ÉTHER MÉTHYLDITHIOCARBONIQUE NEUTRE ISOMÉRIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2 C^2H^2S^4O^2$.
At. : $CO(SCH^3)^2$.

Syn. : *Dithiocarbonate de méthyle*, — *Carbonyle-disulfodiméthyle.*

C'est le seul représentant de cette classe isomérique dans la famille de l'alcool méthylique.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On mélange 2 parties d'acide sulfurique concentré avec 1 partie d'éther méthylsulfocyanique; on chauffe légèrement, puis, quand l'odeur d'acide sulfureux commence à se faire sentir, on étend de 10 vol. d'eau et on distille; l'éther est entraîné par la vapeur d'eau, le produit distillé se sépare en deux couches, ce corps y étant insoluble (Schmitt et Glutz) :

$$2[C^2H^2(C^2HAzS^2)] + 3H^2O^2 + 2S^2H^2O^8 = C^2O^4 + 2[S^2(AzH^4)^2O^8] + (C^2H^2)^2(C^2H^2S^4O^2).$$

Il bout à 169°.

ÉTHER MÉTHYLTRITHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2(C^2H^2S^6)$.
At. : $(CH^3)^2CS^3$.

Syn. : *Éther méthylsulfocarbonique*, — *Sulfocarbonate, sulfodithiocarbonate, perthiocarbonate de méthyle.*

PRÉPARATION

On distille ensemble des solutions concentrées de sulfocarbonate de potassium et de méthylsulfate de calcium (Cahours) :

$$C^2K^2S^6 + 2[(C^2H^2)S^2HCaO^8] = (C^2H^2)^2C^2H^2S^6 + S^2K^2O^8 + S^2Ca^2O^8$$

On lave à l'eau et on dessèche sur du chlorure de calcium fondu le liquide huileux qui est au fond du récipient.

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide huileux, d'une couleur ambrée, d'une odeur pénétrante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Densité à l'état liquide $= 1,159$ à 18°. Densité de vapeur $= 4,652$. Il bout à 204-205°. (Cahours.)

Le brome réagit sur lui en donnant un corps qui serait, d'après Cahours, un produit de substitution $(C^2HBr)^2C^2H^2S^6$, et d'après Behrend, un composé d'addition $(C^2H^2)^2C^2H^2S^6Br^2$. On ne connaît pas l'éther méthylique acide $(C^2H^2)C^2H^2S^6$.

ÉTHER MÉTHYLBORIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^3BoO^3.3HO$.
{ At. : $(CH^3)^3BO^3$.

Syn. : *Borate triméthylique.*

C'est le seul éther méthylborique jouissant de propriétés bien définies. Il dérive de l'hydrate borique, $BoO^3.3HO$.

FORMATION

Il se forme dans la distillation du borax avec un sel de l'acide méthylsulfurique (Rose), ou par déplacement du silicium par le bore quand on chauffe l'éther méthylsilicique avec l'anhydride borique. (Ebelmen.)

PRÉPARATION

1° On fait passer dans de l'alcool méthylique absolu bien refroidi un courant de chlorure de bore : la température s'élève et il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique ; quand le chlore commence à apparaître et que les gaz qui se dégagent après avoir traversé la liqueur sont devenus très acides, on arrête le courant de chlorure de bore ; le liquide se sépare alors en deux couches : on décante la couche supérieure limpide et incolore, et on la rectifie en recueillant ce qui passe à 72°. (Ebelmen et Bouquet.)

2° D'après Schiff et Becchi, ce procédé serait long et peu avantageux. On obtiendrait au contraire ce corps avec une grande facilité en chauffant dans un digesteur à la température de 120° de l'anhydride borique avec un grand excès d'alcool méthylique ; au bout de plusieurs heures on décante le liquide et on le sépare de l'alcool non attaqué par les distillations fractionnées.

PROPRIÉTÉS.

C'est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur pénétrante ; il bout à 72° (Regnault), à 65° (Beilstein) ; il est miscible à l'eau, qui le décompose au bout de peu de temps ; sa densité est égale à $= 0,955$ à 0° ; sa densité de vapeur est de 3,66 (théorie $= 3,603$) $= 4$ vol.

Chauffé avec l'anhydride borique, il s'y combine en donnant un borate monométhylique $(C^2H^2)BoO^3,HO$ (Schiff et Becchi), liquide visqueux qui se décompose à 160° avec mise en liberté de borate triméthylique $(C^2H^2)^3BoO^33HO$, et qui, chauffé jusqu'à 250°, laisse un résidu poisseux ayant pour formule $(C^2H^2)HO.3BoO^3$(?) et se prenant par le froid en une masse vitreuse transparente (Beilstein).

D'après Schiff et Becchi, pour que le dédoublement des borates monoalcooliques en borate trialcoolique et triborate monoalcoolique soit complet et qu'on ne soit pas exposé d'opérer sur des mélanges, il faut chauffer jusqu'à 290°.

Néanmoins, comme ces corps sont des liquides denses et que leur état physique ne se prête pas à des rectifications, il faut, après avoir séparé par distillation le borate triméthylique, enlever au résidu le triborate monoalcoolique par l'éther qui le dissout et l'abandonne par évaporation (Schiff et Becchi).

ÉTHER MÉTHYLDIÉTHYLBORIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^4H^4)^2BoO^5.3HO$.
At. : $CH^3.(C^2H^5)^2BoO^3$.

Préparation. — Il se forme quand on chauffe à 100° le borate triméthylique avec de l'alcool éthylique absolu.

Propriétés. — Il bout à 100°-105°. Sa densité est de 0,904 à 0° (Schiff).

ÉTHER MÉTHYLBORIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)BoO^3HO$.
At. : CH^3BoO^2.

Son existence est peu certaine.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On chauffe à 110° degrés au réfrigérant ascendant ou on distille, en cohobant un grand nombre de fois, un mélange à parties égales d'alcool méthylique et d'anhydride borique fondu jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien à 110°. On pulvérise la masse refroidie, on l'épuise par l'éther bien sec, on distille celui-ci et on expose à une température de 200° le produit de l'évaporation afin de bien chasser les dernières traces d'éther et d'alcool méthylique en excès. On obtient alors une masse vitreuse, molle, s'étirant en fils à la température ordinaire, brûlant avec une flamme verte, rapidement décomposable par l'eau et l'alcool. Ebelmen lui assigne la formule d'un borate monométhylique $(C^2H^2)(BoO^3.HO)$; ses analyses, il est vrai, le rapprochent plus de cette formule que de toute autre (69,5 % de BoO^3 au lieu de 75,2) ; mais, d'une part, l'état physique qui s'oppose à toute distillation, d'autre part la solubilité de l'anhydride borique dans un mélange d'alcool et d'éther et l'impossibilité de chasser complètement, par suite de la viscosité du liquide, les dernières parties de ces deux corps qui sont entrés dans la préparation, rendent douteuse l'existence de ce corps aussi bien que celle du triborate monométhylique de Schiff et Becchi qui jouit de propriétés analogues ; il est probable que ce ne sont que des mélanges ou des corps incomplètement purifiés.

ÉTHERS MÉTHYLPHOSPHOREUX

L'acide phosphoreux, étant triatomique et monobasique, peut former théoriquement quatre sortes d'éthers méthyliques. On ne connaît que l'acide monométhylphosphoreux et les éthers triméthylchloroplatinophosphoreux et hexaméthylchloroplatinodiphosphoreux. Ceux-ci ont été découverts et étudiés par Schützenberger.

ACIDE MÉTHYLPHOSPHOREUX

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(PO^3.3HO)$.
At. : $CH^3PH^2O^3$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait réagir le trichlorure de phosphore sur l'alcool méthylique (Schiff). C'est un liquide visqueux, s'étirant en fils ; il se mêle difficilement à l'éther. Ses sels, chauffés avec l'eau ou laissés en contact avec elle pendant un certain temps, se décomposent en phosphites et alcool méthylique; ils sont généralement amorphes : celui de calcium a pour formule $(C^2H^2)(PO^3.2HOCaO) + 2H^2O^2$; celui de baryum, $(C^2H^2)PO^3,2HO,BaO$.

ETHER TRIMETHYLCHLOROPLATINOPHOSPHOREUX

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^3PO^3 3HO.PtCl^2$.
At. : $(COH^3)^3PPtCl^2$.

Syn. : *Phosphoplatinate de méthyle.*

On peut le considérer soit comme l'éther triméthylique de l'acide chloroplatino-phosphoreux tribasique $PO^3.3HO.PtCl^2$, soit comme une combinaison de chlorure de platine et d'éther triméthylphosphoreux $(C^2H^2)^3PO^3.3HO + PtCl^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait agir le chlorure phosphoplatineux sur l'alcool méthylique pur et absolu. La réaction est très vive; lorsqu'elle est terminée, on évapore le liquide dans le vide au-dessus de deux vases contenant l'un de l'acide sulfurique concentré, l'autre de la chaux vive. On obtient au bout d'un certain temps une masse cristalline jaunâtre souillée par un liquide brunâtre. On l'essore et on la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool absolu ou la benzine cristallisable.

Ce sont de fines aiguilles d'un jaune orangé, peu solubles dans l'eau pure,

plus solubles dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, dans l'alcool, l'éther, la benzine; elles sont décomposables par la chaleur dès la température de leur point de fusion (Schützenberger).

ETHER HEXAMÉTHYLCHLOROPLATINODIPHOSPHOREUX

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^6(PO^3.3HO)^2PtCl^2$.
At. : $(CH^3O)^6P^2.PtCl^2$.

Syn. : *Diphosphoplatinate de méthyle.*

On peut le considérer soit comme l'éther du chlorure diphosphoplatinique, soit comme une combinaison de 2 molécules d'éther phosphoreux et de 1 molécule de chlorure de platine.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On ajoute par petites quantités le chlorure diphosphoplatinique à l'alcool méthylique bien refroidi; on précipite le liquide par addition d'une grande quantité d'eau; le précipité est repris par l'alcool, qui, par évaporation, abandonne de longues aiguilles blanches prismatiques.

Celles-ci sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool méthylique et éthylique, la benzine, l'éther; elles fondent, mais en se décomposant.

Traitées par l'ammoniaque, elles se dissolvent et donnent par évaporation un corps ayant pour formule $(C^2H^2)^6(PO^3,3HO)^2(AzH^3)^2PtCl^2$ (Schützenberger).

ÉTHERS MÉTYLPHOSPHORIQUES

Les éthers méthylphosphoriques prévus par la théorie (voir à l'*Alcool éthylique*) sont loin d'être tous connus, et encore ceux qui ont été décrits n'ont-ils pas tous de propriétés bien définies.

ACIDE MONOMÉTHYLPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)PH^3O^8$.
At. : $(CH^3)PH^2O^4$.

FORMATION. — PROPRIÉTÉS

Il se forme comme produit accessoire dans la réaction du trichlorure de phosphore sur l'alcool méthylique (Schiff).

Il forme avec la chaux et la baryte des sels en cristaux foliacés : $(C^2H^2)PHCa^2O^8 + 2H^2O^2$ et $(C^2H^2)PHBa^2O^8 + 2H^2O^2$ (Schiff).

ACIDE DIMÉTHYLPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2PH^3O^8$.
At. : $(CH^3)^2PHO^4$.

FORMATION. — PROPRIÉTÉS

Il se forme, comme le précédent, en faisant tomber goutte à goutte l'alcool méthylique sur le trichlorure de phosphore, mais c'est le produit principal de la réaction. C'est un liquide sirupeux dont les propriétés ne sont pas connues.

Il forme avec la chaux, la baryte et le plomb, des sels en cristaux foliacés presque insolubles dans l'alcool, plus solubles dans l'eau que ceux de l'acide monométhylphosphorique ; ils ont pour formule : $(C^2H^2)^2PH^2CaO^8$ après dessiccation à 100° ; $(C^2H^2)^2PH^2BaO^8$ et $(C^2H^2)^2PH^2PbO^8$ après dessiccation à 150° (Schiff).

ÉTHER MÉTHYEILHRPQPSOHOU

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^3PH^3C^8$.
At. : $(CH^3)^3PO^4$.

Syn. : *Phosphate triméthylique.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On le prépare comme l'éther éthylique correspondant. Il bout à 197°,2 (corr.) ; sa densité à 0° est de 1,24 (Weger).

ÉTHERS MÉTHYLSULFOPHOSPHORIQUES

FORMATION. — PROPRIÉTÉS

Lorsqu'on verse 5 parties d'esprit de bois sur 1 partie de pentasulfure de phosphore, il se forme deux combinaisons :

L'éther *triméthylsulfophosphorique* $(C^2H^2)^3PH^3O^4S^2$,

et l'acide *diméthylsulfophosphorique* $(C^2H^2)^2PH^3O^4S^2$.

Ces deux combinaisons, traitées par l'eau, se décomposent et fournissent l'acide *monométhylsulfophosphorique* $(C^2H^2)PH^3O^4S^2$ (Kowalevsky).

Ce sont des liquides visqueux, peu solubles dans l'eau, décomposables dès 100°, jouissant en un mot de propriétés douteuses.

La deuxième de ces combinaisons est bibasique, elle forme des sels cristallisés ; celui de plomb est en prismes fusibles à 100°, solubles dans l'alcool, ayant pour formule $(C^2H^2)^2PH^2PbO^4S^2$ (Kowalevsky).

ÉTHER MÉTHYLARSÉNIEUX

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^3AsO^3,3HO$.
{ At. : $(CH^3)^3AsO^3$.

PRÉPARATION

1. On chauffe en tubes scellés vers 200° l'éther méthylsilicique avec de l'acide arsénieux ; il se forme un dépôt renfermant un mélange de silice et d'éthers polysiliciques très condensés, et un liquide éthéré qui, par distillation, donne l'éther méthylarsénieux pur.

2. On chauffe à 150°, en tubes scellés, l'iodure de méthyle avec l'arsénite d'argent : on distille le contenu des tubes. C'est toujours l'éther triméthylique que l'on obtient, quand bien même on aurait employé l'arsénite bibasique d'argent.

3. On fait réagir le bromure d'arsenic dissous dans l'alcool méthylique sur le méthylate de sodium,

$$3C^2H^3NaO^2 + AsBr^3 = 3NaBr + (C^2H^2)^3AsO^3.3HO\ ;$$

il faut employer une quantité de méthylate de sodium insuffisante pour décomposer tout le bromure d'arsenic, car l'éther arsénieux formé serait détruit à son tour. Pour séparer le bromure en excès de l'éther arsénieux, on ne peut employer la distillation fractionnée qu'après avoir détruit le bromure par un courant de gaz ammoniac sec, qui forme avec lui une combinaison insoluble dans l'alcool et l'éther, sans réagir sur l'éther arsénieux ; en effet, le mélange de ces deux corps, fait en certaines proportions, possède un point d'ébullition parfaitement fixe, sans que pour cela il y ait combinaison. Lorsque le précipité formé par le gaz ammoniac n'augmente plus, on filtre et l'on sépare l'éther arsénieux de l'alcool par distillations fractionnées. On ne peut pas employer le chlorure d'arsenic parce qu'il se combine aux alcools, ni l'iodure parce qu'il ne réagit pas (Crafts).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide bouillant à 128-129°. Sa densité par rapport à l'eau à 4° est égale à 1,428. Sa densité de vapeur est de 6,006 à 197° (théorie = 0.818).

Il se décompose immédiatement, au contact de l'eau, en alcool et acide arsénieux; cette décompsition s'effectue lentement en présence de l'air humide ou de l'alcool aqueux.

L'acide bromhydrique le décompose en bromure d'arsenic et alcool (Crafts).

ÉTHER MÉTHYLARSÉNIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^4AsO^5.3HO$
At. : $(CH^3)^3AsO^4$.

PRÉPARATION

On ne peut l'obtenir directement, l'action de l'anhydride arsénique sur les alcools tendant à donner l'éther mixte correspondant. On l'obtient en chauffant à 100°, en tubes scellés, l'iodure de méthyle avec l'arséniate d'argent délayé dans l'éther sec. On distille le contenu des tubes sous pression réduite (Crafts).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, qui commence à bouillir à 213°-215°, mais qu'on ne peut distiller sans décomposition à la pression ordinaire ; dans un vide partiel (0,060^{mm}) il distille sans altération à 128°-130°. Sa densité par rapport à l'eau à 4° est de 1,5591 à la température de 14°,5.

L'eau le décompose immédiatement en acide arsénique et alcool méthylique ; il subit, mais plus lentement, une décomposition analogue à l'air humide ou en présence d'alcool méthylique aqueux (Crafts).

ÉTHER MÉTHYLSILICIQUE NORMAL

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^4S^2O^4 4HO$.
At. : $(CH^3)^4SiO^4$.

Il dérive de l'hydrate silicique normal $Si^2O^4,4HO$ (Si = 14). Il a été entrevu par Ebelmen ; sa préparation et l'étude de ses dérivés sont dus à Friedel et Crafts.

FORMATION

Il se forme dans la réaction du fluorure de silicium sur le méthylate de sodium : $4C^2H^3NaO^2 + 2SiFl^2 = (C^2H^2)^4Si^2O^4,4HO + 4NaFl$ (Klippert).

PRÉPARATION

On fait réagir le chlorure de silicium sur l'alcool méthylique parfaitement pur. Celui-ci doit non-seulement avoir été préparé par la saponification de l'éther méthyloxalique rectifié, mais avoir été distillé deux ou trois fois sur du sodium, puis enfin sur l'anhydride phosphorique ; en présence des moindres traces d'eau, on obtient l'éther normal mélangé d'éthers polysiliciques ; c'est

là, d'après Friedel, la cause des insuccès d'Ebelmen dans la préparation des éthers siliciques.

On verse peu à peu 1 partie de cet alcool méthylique sur 1 partie de chlorure de silicium; la réaction est très vive; cependant la masse se refroidit par suite du dégagement considérable d'acide chlorhydrique, puis, quand le dégagement est terminé et que la masse se réchauffe, on ajoute à peu près 1/10 du poids de l'alcool employé et l'on distille. Il se dégage d'abord de l'acide chlorhydrique, puis la température monte brusquement et il passe du silicate tétraméthylique presque pur, surtout si l'on a bien employé les précautions indiquées pour la préparation de l'alcool; s'il renfermait un peu de chlore, on le chaufferait avec une petite quantité d'alcool méthylique et on distillerait de nouveau. Enfin on rectifie à 120-122° (Friedel et Crafts).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, assez soluble dans l'eau; il bout à 121°; sa densité est égale à 1,0589 à 0°; sa densité de vapeur est de 5,38 (théorie = 5,26) à 190°. Il n'existe entre les points d'ébullition des deux silicates de méthyle et d'éthyle qu'une différence de 44°, soit 11° pour C^2H^2.

L'eau, l'air humide le décomposent à la longue en alcool méthylique et silice gélatineuse; il se forme en même temps des éthers condensés; l'alcool méthylique renfermant un peu d'eau agit de même. Il brûle à l'air en répandant des fumées blanches (Friedel et Crafts).

CHLORHYDRINES SILICIQUES

Friedel a donné le nom de chlorhydrines siliciques à des combinaisons dérivées des éthers orthosiliciques par substitution de 1, 2, 3 équivalents de chlore à 1, 2, 3 groupements $C^2H^3O^2$, $C^4H^5O^2$, etc. On les obtient en faisant réagir 1, 2, 3 molécules d'éther silicique normal sur 1 molécule de chlorure de silicium.

Monochlorhydrine triméthylsilicique $Si^2(C^2H^3O^2)^3Cl$. — On chauffe 3 molécules d'éther méthylsilicique et 1 molécule de chlorure de silicium pendant une heure, à 150°, dans des tubes scellés. Soumis à la distillation après l'ouverture des tubes, presque tout le produit passe de 113° à 117°; après plusieurs fractionnements, on recueille le liquide bouillant entre 114°,5 et 115°,5 : ce corps a pour formule $(C^2H^3O^2)^3ClSi^2$; il dérive de l'éther orthométhylsilicique, par perte de 1 molécule du radical méthyle C^2H^3 et de 1 molécule d'oxygène O^2, et par remplacement de ces 2 molécules par 1 atome de chlore :

$$\underbrace{(C^2H^2)^4Si^2O^4,4HO = Si^2(C^2H^3O^2)^4}_{\text{Éther méthylsilicique normal.}} \quad - \quad \underbrace{Si^2(C^2H^3O^2)^3Cl}_{\text{Monochlorhydrine triméthylsilicique.}}$$

C'est un liquide d'une odeur éthérée, brûlant avec une flamme bordée de vert, en répandant des fumées blanches de silice; il est facilement décomposé

par l'humidité. Il bout à 114°,5-115°,5 ; densité à 0° = 1,1954 ; densité de vapeur = 5,58 (théorie = 5,42).

Il possède la propriété de régénérer l'éther tétraméthylique quand on le chauffe avec l'alcool méthylique et de former des éthers mixtes quand on le chauffe avec d'autres alcools.

Dichlorhydrine diméthylsilicique $Si^2(C^2H^3O^2)^2Cl^2$. — On chauffe pendant une heure, à 160°, en tubes scellés, 2 molécules de monochlorhydrine triméthylsilicique avec 1 molécule de chlorure de silicium. La réaction est moins facile et moins nette que pour la préparation de la monochlorhydrine : on distille le contenu des tubes en recueillant ce qui passe entre 98° et 103° ; après quatre rectifications successives à point fixe, on obtient la dichlorhydrine diméthylsilicique.

Ses propriétés se rapprochent beaucoup de celles de la monochlorhydrine ; elle bout à 98°-103° ; densité à 0° = 1,2595 ; densité de vapeur = 5,66 (théorie = 5,57).

Trichlorhydrine monométhylsilicique $Si^2(C^2H^3O^2)Cl^3$. — On chauffe pendant 12 heures, à 220°, en tubes scellés, 3 molécules de dichlorhydrine avec 1 molécule de chlorure de silicium. Cette préparation est encore plus difficile que les deux précédentes ; le produit brut renferme une assez grande quantité de chlorure de silicium et de dichlorhydrine qui n'ont pas réagi l'un sur l'autre, il distille presque entièrement vers 84° ; après plusieurs rectifications entre 82° et 86°, on peut la considérer comme suffisamment pure. Sa densité de vapeur est de 5.66 théorie = 5.73) (Friedel et Crafts).

ÉTHERS MIXTES MÉTHYLSILICIQUES

Les 4 volumes de vapeurs de C^2H^2 peuvent être remplacés dans les éthers méthylsiliciques par 1, 2 ou 3 volumes de vapeur de C^4H^4, C^6H^6, etc. On obtient ces éthers mixtes soit au moyen des éthers normaux et d'un alcool, soit au moyen de la monochlorhydrine méthylsilicique et d'un alcool.

ÉTHER TRIMÉTHYLMONÉTHYLSILICIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^3(C^4H^4)Si^2O^4,4HO$.
Form. { At. : $(CH^3)^3(C^2H^5)SiO^4$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait réagir à la température ordinaire la monochlorhydrine triméthylsilicique sur l'alcool éthylique. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme comme produit principal de l'éther triméthylmonéthylsilicique $(C^2H^2)^3(C^4H^4)Si^2O^4 4HO$, accompagné d'éther diéthyldiméthylsilicique, produit

secondaire provenant de l'action de l'alcool en excès sur le silicate triméthylmonoéthylique avec élimination d'alcool méthylique. On rectifie à 133°-135.

Ce corps bout à 133°-135°; sa densité à 0° est de 1,023. (Friedel et Crafts.)

ÉTHER DIMÉTHYLDIÉTHYLSILICIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2(C^4H^4)^2Si^2O^4,4HO$.
At. : $(CH^3)^2(C^2H^5)^2SiO^4$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On chauffe pendant 20 heures environ, à 210°, en tubes scellés, un mélange d'alcool méthylique et de silicate tétréthylique : le contenu du tube fournit comme produit principal, après plusieurs distillations fractionnées, un liquide bouillant vers 145° : c'est l'éther mixte diméthyldiéthylsilicique $(C^2H^2)^2(C^4H^4)^2Si^2O^4,4HO$.

On l'obtient encore en faisant réagir à la température ordinaire la dichlorhydrine diméthylsilicique sur l'alcool éthylique.

C'est un liquide bouillant à 143°-147°. Sa densité à 0° est de 1,004; sa densité de vapeur est de 6,18 (théorie = 6.23).

C'est le plus stable des éthers mixtes méthyléthylsiliciques et celui qui prend naissance le plus facilement; il se forme toutes les fois que de l'alcool éthylique se trouve en présence d'éther méthylsilicique, et réciproquement quand l'alcool méthylique réagit sur l'éther éthylsilicique Ainsi, en chauffant pendant quinze heures à 250° l'éther éthylsilicique avec un très grand excès d'alcool méthylique, distillant, et chauffant à nouveau dans les mêmes conditions les produits bouillant au-dessus de 150°, on n'a jamais obtenu que l'éther diméthyldiéthylique; si les autres prennent naissance, comme il est probable, c'est en petite quantité. (Friedel et Crafts.)

ÉTHER MONOMÉTHYLTRIETHYLSILICIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^4H^4)^3Si^2O^4,4HO$.
At. : $(CH^3)(C^2H^5)^3SiO^4$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait réagir la monochlorhydrine éthylsilicique sur l'alcool méthylique à la température ordinaire. Il se produit en même temps un peu d'éther diméthyldiéthylique.

Il bout de 155° à 157°: sa densité est de 0,989 à 0°. (Friedel et Crafts.)

ÉTHER DIMÉTHYLDIAMYLSILICIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2(C^{10}H^{10})^2Si^2O^4,4HO$.
At. : $(CH^3)^2(C^5H^{11})^2SiO^4$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait réagir la monochlorhydrine triméthylsilicique sur les deux tiers de son poids d'alcool amylique. Après quatre distillations fractionnées on obtient un produit bouillant à 225-235° ; c'est le corps cherché. Son analyse présente de grandes difficultés pratiques au point de vue de la saponification, il faut employer une solution alcoolique de potasse. On trouve encore ici la tendance à la production d'éthers mixtes renfermant un même nombre de molécules des deux radicaux alcooliques. (Friedel et Crafts.)

ÉTHER HEXAMÉTHYLDISILICIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^6(Si^2O^4)^2(HO)^3$.
At. : $Si^2O(OCH^3)^6=(CH^3O)^3Si.O.Si(CH^3O)^3$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

Il se produit toutes les fois qu'on fait réagir le chlorure de silicium sur un alcool méthylique renfermant de petites quantités d'eau. On le prépare en chauffant l'éther tétraméthylique avec de l'alcool méthylique additionné de la quantité théorique d'eau.

Il bout à 201°-202°,5 ; sa densité est de 1,1441 à 0° ; sa densité de vapeur est de 9,19 (théorie = 8,93). L'intervalle qui sépare les points d'ébullition des deux disilicates hexaméthylique et hexaéthylique n'est que de 33°, soit seulement 5° par C^2H^2. (Friedel et Crafts.)

ÉTHER MÉTHYLFORMIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^2H^4O^4)$.
At. : $CH^3 : CHO^2$.

Syn. : *Formiate de méthyle*.

On le rencontre dans l'esprit de bois brut. Il a été préparé pour la première fois par Dumas et Péligot.

PRÉPARATION

1. On distille un mélange à parties égales de formiate de sodium sec et

d'acide méthylsulfurique; on chauffe légèrement pour déterminer la réaction, la température s'élève alors et se maintient d'elle-même tant que dure le dégagement gazeux; on condense les vapeurs dans un récipient refroidi avec de la glace. Le liquide ainsi obtenu est redistillé sur une nouvelle quantité de formiate de sodium, pour faire entrer en réaction l'acide méthylsulfurique entraîné; puis on le rectifie au bain-marie et on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu. (Dumas et Péligot.)

2. On sature d'acide chlorhydrique pur et sec 150 parties d'alcool méthylique; on verse cette solution sur 100 parties de formiate de calcium sec; on fait bouillir quelques instants au réfrigérant ascendant, puis on incline le réfrigérant en sens contraire et l'on distille; on rectifie comme ci-dessus. (Volhard.)

3. On mélange rapidement dans un ballon du formiate de sodium desséché à 130°-140° avec de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée, les trois corps étant pris en proportions équivalentes, plus un très-léger excès d'alcool méthylique; on adapte au ballon un réfrigérant ascendant dont on ne renouvelle pas l'eau, puis un autre incliné en sens contraire et bien refroidi, enfin un récipient plongé dans la glace. On éléve progressivement la température au moyen d'un bain d'eau; lorsque le premier réfrigérant a atteint la température de 45°-50°, on peut regarder l'opération comme terminée. On agite le produit distillé avec quelques gouttes de lessive de soude, puis on le rectifie à deux reprises au bain-marie et on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu. Ce procédé donne 90 pour 100 du rendement théorique. (Bardy et Bordet.)

Ces auteurs ont proposé, pour la préparation en grand de l'alcool méthylique pur, la saponification de son éther formique; le point d'ébullition de cet éther, qui est très bas placé, rend facile sa séparation d'avec les corps volatils qui souillent habituellement l'alcool méthylique du commerce et en particulier d'avec l'acétone. Friedel et Crafts (voir aux *Éthers siliciques*) préfèrent la saponification de l'éther oxalique, mais les cristallisations répétées auxquelles on soumet ce corps sont plutôt des opérations de laboratoire.

4. On doit rejeter les procédés de préparation qui consistent : soit à distiller l'alcool méthylique, avec un mélange d'eau, d'acide sulfurique, de bioxyde de manganèse et d'amidon, l'éther étant souillé d'une grande quantité de méthylal, dont il est très difficile de le séparer; soit à distiller de l'alcool méthylique avec de la glycérine saturée d'acide oxalique comme pour une préparation d'acide formique, car l'action éthérifiante de la glycérine s'épuisant très vite, l'opération donne de très faibles rendements. (Bardy et Bordet.)

PROPRIÉTÉS

Il bout à 30°,4 à 712^{mm} (Volhard), à 32° à 760^{m} (Bardy et Bordet), à 32°,7 à 741^{mm} (Kopp). Sa densité est de 0,9928 à 0° (Bardy et Bordet), de 0,9797 à 15° (Grodzki); sa densité de vapeur est égale à 2,084. Sa chaleur de combustion sous pression constante est de 238^{cal},7. (Berthelot et Ogier.)

Le chlore l'attaque vivement et donne entre autres produits de l'éther méthylformique monochloré $C^2H^2(C^2HClO^4)$, bouillant à 100°. (Henry.)

En y faisant passer un courant lent et prolongé de chlore sous l'influence des rayons solaires et rectifiant à point fixe, on obtient l'éther méthylformique perchloré $C^2Cl^2(C^2Cl^2O^4)$. C'est un liquide incolore, limpide, bouillant à 180°-185°, d'une densité égale à 1,724 à 10°, d'une odeur forte et piquante. La potasse l'attaque lentement. Traité par l'ammoniaque, il se décompose assez rapidement en donnant de la trichloracétamide, du chlorure d'ammonium et un produit non étudié. L'alcool le transforme en éther éthylchlorocarbonique (Cahours) :

$$C^4Cl^4O^4 + 2C^4H^6O^2 = 2HCl + 2[C^4H^4(C^2HClO^4)].$$

ÉTHER MÉTHYLFORMIQUE TRIBASIQUE.

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^3C^2H^2O^4.H^2O^2$.
{ At. : $CH(OCH^3)^3$

Syn.: *Orthoformiate triméthylique.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

Il se prépare comme le composé éthylique correspondant (éther de Kay). (Voy. *Éther éthylformique tribasique*).

On introduit par petites portions du sodium dans un mélange d'alcool méthylique et de chloroforme additionné d'un peu d'éther. La réaction s'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On enlève l'excès d'alcool et de chloroforme par plusieurs distillations fractionnées.

C'est un liquide incolore, très mobile; soluble dans l'eau. Il bout à 101-102°; sa densité à 23° est égale à 0,974. (Deutsch.)

ÉTHER MÉTHYLACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^4H^4O^4)$.
{ At. : $C^2H^3O^2.CH^3$.

Syn.: *Acétate de méthyle.*

Il existe en proportions notables dans certains alcools méthyliques bruts du commerce ou esprits de bois.

PRÉPARATION

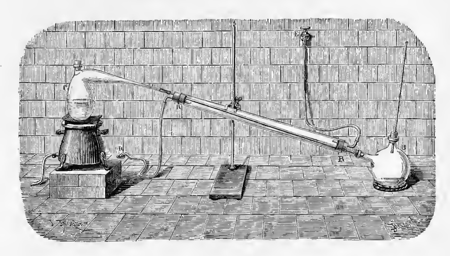
Il a été préparé pour la première fois par Dumas et Péligot.

On distille jusqu'à ce que le liquide noircisse et qu'on perçoive l'odeur d'acide sulfureux, un des mélanges suivants :

1. Alcool méthylique, 2 p.
   Acide acétique cristallisé, 1 p.
   Acide sulfurique, 1 p. (Dumas et Péligot.)

2. Acool méthylique, 1 p.
   Acétate de sodium fondu, 1 p.
   Acide sulfurique, 2 p. (Veidmann et Schweizer.)
3. Alcool méthylique, 3 p.
   Acétate de plomb cristallisé et desséché, 14 p.
   Acide sulfurique, 5 p. (Kopp.)

L'appareil représenté par la figure ci-contre sert à toutes les opérations analogues.



Fig, 12. — Préparation de l'éther méthylacétique.

Le produit distillé est toujours souillé d'une grande quantité d'alcool méthylique, qui empêche l'éther de se séparer par affusion d'eau, et qui, possédant un point d'ébullition très voisin de celui de son éther acétique, ne peut en être séparé par des distillations fractionnées. Il faut rejeter le procédé qui consiste à absorber l'alcool méthylique en excès par du chlorure de calcium fondu, car ce sel forme avec l'éther une combinaison qui en empêche partiellement la séparation; de plus le liquide soumis à la distillation donne lieu à de tels soubresauts que parfois tout est entraîné dans le récipient. Il vaut mieux employer le procédé suivant : on agite le produit distillé avec une solution saturée de sel marin ; tout l'éther se sépare exempt d'alcool ; on le décante, on l'agite avec un lait de chaux, puis on le dessèche sur du carbonate de potasse fondu, et enfin on le rectifie à point fixe. (Engelhardt—Berthelot.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide mobile incolore, doué d'une odeur agréable; sa densité à 0° est égale à 0,9562 (Kopp), à 22° elle est de 0,9190 (Dumas et Péligot). Il bout à 55° sous la pression de 762^{mm} (Andrews), à 58° sous la même pression (Dumas et Péligot), à 56°,3 sous celle de 760^{mm} (Kopp). Sa densité de vapeur est de 2,563

(Dumas et Péligot) (théorie = 2,5738). Il est légèrement soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans les alcools éthylique et méthylique et dans l'éther ; une quantité relativement faible d'alcool empêche sa précipitation par l'eau.

Il est très facilement saponifiable par les alcalis. Versé sur la chaux sodée, il s'attaque violemment et se transforme en acide acétique, acide formique et hydrogène; l'acide sulfurique concentré le dédouble à la température ordinaire en acide acétique et acide méthylsulfurique. (Dumas et Péligot.) Chauffé à 100° en tubes scellés avec l'acide bromhydrique sec, il donne de l'éther méthylbromhydrique et de l'acide acétique (Gal). Lorsqu'on le traite par $\frac{1}{10}$ de son poids de sodium, il donne naissance au dérivé sodé de l'acétylacétate de méthyle et à du méthylate de sodium :

$$\underbrace{2(C^2H^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther méthyl-acétique.}} + Na^2 = \underbrace{C^2H^2(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Acétylacétate de méthyle sodé.}} + \underbrace{C^2H^3NaO^2}_{\text{Méthylate de sodium.}} + H^2$$

On évapore à siccité, on traite le résidu par l'acide acétique et on l'épuise par de l'éther qui s'empare de l'acétylacétate de méthyle $(C^2H^2)(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4)$ et l'abandonne par évaporation.

Ce nouveau corps, formé par substitution du radical acétyle à 1 atome d'hydrogène de l'acide acétique $C^{10}H^8O^6 = C^2H^2(C^4H^3[C^4H^3O^2)O^4]$, est l'éther d'un acide acétone $C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4$; sa description sera faite au chapitre des *Éthers des acides-acétones*.

L'éther méthylacétique est un exemple remarquable d'isomérie. Ce corps possède la même densité à l'état gazeux et à l'état liquide que l'éther éthylformique, le même point d'ébullition, le même indice de réfraction, et enfin, ce qui est contraire à ce qui se passe pour les liquides isomères ou tout au moins pour les cas nombreux que Is. Pierre a examinés, il suit les mêmes lois de contraction et de dilatation que lui pour des variations égales de températures comptées à partir de leurs points d'ébullition. La formule qui représente ces variations de volume est la suivante :

$$1 + \Delta_{t^o} = 0,001325204737t + 0,000\,002\,862\,484\,865t^2 + 0,000\,000\,006\,618\,006t^3 + \ldots$$

(Is. Pierre.)

Dérivés chlorés.

Éther monochloré $C^6H^5ClO^4$. — En dirigeant un courant de chlore sec dans l'éther méthylacétique refroidi, la masse s'échauffe; on distille, il passe un liquide, qui, rectifié à 110°, possède la composition de l'éther monochloré $(C^2HCl)(C^4H^4O^4)$; c'est un liquide incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur brûlante, bouillant à 115°-116° à 757mm; il fume à l'air; sa densité à 14° est de 1,1953 ; l'eau le décompose; il est isomérique avec le monochloracétate de méthyle $C^2H^2(C^4H^3ClO^4)$. (Henry.)

Éther bichloré $C^6H^4Cl^2O^4$. — On fait arriver un courant lent de chlore dans l'éther méthylacétique maintenu à la température ordinaire; quand l'action a cessé, on chauffe d'abord au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique, puis à feu nu; il passe en premier lieu vers 120° de l'acide acétique, puis de 130° à 143° de l'éther bichloré; on lave celui-ci avec une eau alcaline et on le sèche dans le vide sec. C'est un liquide incolore, d'une saveur sucrée, puis alliacée et brûlante; il bout à 145°-148°; sa densité est de 1,25; l'eau, les alcalis en solution aqueuse le décomposent lentement; avec la potasse alcoolique la décomposition est presque instantanée; les produits de la décomposition sont l'acide formique et l'acide acétique.

$$(C^2Cl^2)(C^4H^4O^4) + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4 + 2HCl.$$

(Malaguti.)

Éther trichloré $C^6H^3Cl^3O^4$. — En faisant passer lentement, jusqu'à refus, un courant de chlore dans l'éther méthylformique, Laurent a obtenu, en rectifiant le produit brut à 145°, un corps possédant la composition d'un éther trichloré ($C^6H^3Cl^3O^4$), mais son point d'ébullition et sa teneur en chlore sont si voisins des propriétés correspondantes du corps bichloré que son existence paraît douteuse. (Malaguti.)

Il est isomérique avec l'éther méthyltrichloracétique de Dumas $C^2H^2(C^4HCl^3O^4) = C^6H^3Cl^3O^4$. Il est décomposé par la potasse alcoolique en chlorure et formiate de potassium et en une matière huileuse $C^4H^2Cl^2$, que Laurent appelle chlorométhylose et que Gerhardt regarde comme de l'éthylène bichloré.

Tous ces dérivés chlorés sont obtenus en maintenant à la lumière diffuse les appareils où s'effectuent les réactions.

Éther pentachloré $C^6HCl^5O^4$. — C'est le produit ultime de chloruration de l'éther méthylformique à la lumière diffuse; on le prépare comme les précédents. (Cloëz.)

On a vu plus haut que les produits de dédoublement seuls différenciaient les éthers méthylacétique et éthylformique dont les propriétés physiques, aux erreurs d'expériences près, sont les mêmes; à partir de l'éther pentachloré, les dérivés chlorés de ces deux éthers sont identiques : tous deux possèdent la même densité de vapeur, la même condensation moléculaire, et donnent avec l'ammoniaque alcoolique de la dichloracétamide, avec la potasse alcoolique du chlorure, du carbonate et du chloracétate de potassium :

$$(C^2Cl^2)(C^4HCl^3O^4) + 6KO = CKCl + 2KO.CO^2 + C^4HKCl^2O^4.$$

Ce dérivé pentachloré se produit encore non seulement dans l'action du chlore à la lumière diffuse sur l'alcool méthylique, mais encore sur l'acide citrique et les citrates alcalins (Cloëz) :

$$C^{12}H^8O^{14} + H^2O^2 + 14\,Cl = C^6HCl^5O^4 + 3\,C^2O^4 + 9\,HCl.$$

Éther perchloré $C^6Cl^6O^4$. — En faisant agir sous l'influence des rayons solaires directs, et jusqu'à refus, un courant de chlore sur les éthers méthyl-

acétique, on obtient l'éther perchloré $C^6Cl^6O^4$. C'est un liquide incolore d'une odeur suffocante. Sa densité est à 12° de 1,744 et de 1,705 à 18°; il bout à 204°; sa densité de vapeur est de 9,61 à 268°. (Cloëz.)

L'eau, l'air humide, la potasse le décomposent en chlorure, carbonate et trichloracétate de potassium :

$$C^2Cl^2(C^4Cl^4O^4) + 6KO = 3KCl + 2KOCO^2 + C^4KCl^3O^4.$$

L'alcool le décompose en acide chlorhydrique et en éthers chloro-carbonique et trichloracétique. L'ammoniaque alcoolique donne de la trichloracétamide. Sa vapeur dirigée à travers un tube rougi donne du chlorure de trichloracétyle et du chlorure de carbonyle :

$$C^6Cl^6O^4 = C^4Cl^3O^2.Cl + C^2O^2Cl^2.$$

A l'exemple du précédent, ce corps se produit aussi dans l'action du chlore à la lumière directe sur l'éther éthylformique, l'alcool méthylique, l'acide citrique et les citrates alcalins; cette réaction sur l'acide citrique est exprimée par la formule suivante :

$$C^{12}H^8O^{14} + H^2O^2 + 8\,Cl^2 = C^6Cl^6O^4 + 3\,C^2O^4 + 10\,HCl.$$

Cloëz s'est assuré, par la détermination des densités de vapeur de ces corps d'origine différente et par leurs produits de dédoublement, qu'ils sont tous identiques.

Comme on le verra plus bas (voir Dérivés bromés), Grimaux a démontré que ni l'alcool méthylique pur, ni ses éthers ne donnaient sous l'influence du brome de corps pentabromé, que le produit de l'action du brome sur les citrates est de l'acétone pentabromée, et que l'erreur de Cloëz et de Steiner s'explique par ce fait que ces savants n'avaient pas pris soin de purifier leur alcool, comme on le fait aujourd'hui, au moyen d'un éther cristallisable, et que cet alcool, purifié seulement par distillation fractionnée, contenait de l'acétone dont le point d'ébullition est très voisin du sien. Cette remarque relative aux dérivés bromés s'appliquerait-elle par analogie aux dérivés chlorés correspondants, et le produit de l'action du chlore sur les citrates serait-il l'acétone penta ou hexachlorée? Il y a là un sujet d'étude intéressant.

Dérivés bromés.

Cahours, en faisant agir le brome sur une solution concentrée de citrate de potassium, a obtenu un mélange de bromoforme et d'un corps possédant la composition centésimale et la formule brute de l'éther méthylacétique pentabromé $C^6HBr^5O^4$; c'était un corps solide fusible à 75°; l'ammoniaque alcoolique le transformait en dibromacétamide fusible à 154°, la potasse étendue et l'ammoniaque aqueuse en bromoforme, formiate et oxalate de potassium, la potasse concentrée en bromoforme et oxalate; il lui donna même, pour ce motif, le nom de bromoxoforme. Depuis, Cloëz a reproduit ce corps en faisant réagir le brome sur l'éther méthylacétique et sur l'alcool méthylique, et a identifié les eux produits; Steiner, d'autre part, en chauffant du brome à 170° avec l'étherd

méthylacétique, obtint parmi les produits de la réaction un corps ayant la formule brute de l'éther hexabromé $C^6Br^6O^4$.

Grimaux a repris ces expériences. Il a obtenu, en chauffant l'éther méthylacétique avec du brome à 170°, de bromure de méthyle et de l'acide bromoacétique. En outre, il a démontré que l'alcool méthylique pas plus que son éther acétique ne donnait le corps pentabromé $C^6HBr^5O^4$, et que dans l'action du brome sur l'acide citrique et les citrates alcalins, le corps qui prenait naissance était l'acétone pentabromée $C^6HBr^5O^2$. Il suppose que l'erreur de Cloëz, partagée depuis par Steiner, est due à ce que l'alcool méthylique qui ne provient pas de la saponification d'un de ses éthers faciles à préparer parfaitement purs, tels que les éthers oxalique ou formique, renferme toujours de l'acétone dont on le prive difficilement par distillation fractionnée à cause du voisinage du point d'ébullition de ces deux liquides.

Les assertions de Grimaux ont d'ailleurs été confirmées par Steiner lui-même, qui reconnut depuis que son éther méthylacétique renfermait de l'acétone.

ÉTHERS MÉTHYLIQUES DES ACIDES CHLORACÉTIQUE ET BROMACÉTIQUE

Nous citerons, parmi ces dérivés qui ont été peu étudiés, les éthers suivants :

Éther méthylmonochloracétique : On le prépare comme le suivant.

Il bout à 130° sous la pression de 740mm ; sa densité à 15° est de 1,22. (Henry—Schreiner.)

Éther méthyldichloracétique : $C^2H^2(C^4H^2Cl^2O^4)$. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution d'acide bichloracétique dans l'alcool méthylique. Il bout à 142°-144°. (Wallach.)

Éther méthyltrichloracétique : $(C^2H^2)(C^4HCl^3O^4)$.

1. On distille l'acide trichloracétique avec de l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique. (Dumas.)

2. On peut encore mélanger l'alcool et l'acide en proportions équivalentes, puis y ajouter une quantité d'acide sulfurique monohydraté étendu d'une quantité d'eau suffisante pour former un bihydrate : le mélange louchit ; on additionne d'eau, et l'éther se sépare sous forme d'une couche huileuse qui gagne le fond du vase. C'est un liquide incolore huileux, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle. (A. Clermont.)

Éther méthylmonobromacétique : $(C^2H^2)(C^4H^3BrO^4)$. — On le prépare en chauffant pendant une heure environ, à 100°, en tubes scellés, l'alcool méthylique et l'acide monobromacétique.

C'est un liquide incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur irritante; sa vapeur irrite les yeux ; il bout à 144°, mais en se décomposant partiellement. (Perkin et Duppa.)

ÉTHER MÉTHYLPROPIONIQUE.

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^6H^6O^4)$.
At. : $CH^3.C^3H^5O^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

On sature d'acide chlorhydrique sec une solution d'acide propionique dans l'alcool méthylique ; au bout d'un jour on sépare l'éther par affusion d'eau.

Il bout à 79°,5 ; sa densité est de 0,9578 à + 4° ; son indice de réfraction $(\sigma_D) = 1,3812$. (Kahlbaum.)

ÉTHERS DES ACIDES PROPIONIQUES SUBSTITUÉS

L'éther méthyl-α-chloropropionique $C^2H^2(C^6H^5ClO^4)$ bout à 132°,4 ; sa densité + 4 est de 1,075. (Kahlbaum.)

L'éther méthyl-β-chloropropionique bout à 156°. (Henry.)

L'éther méthyl-α-dichloropropionique bout à 143°-144°. (Beckurts et Otto.)

L'éther méthyl-α-dibromopropionique bout à 175°-179° ; sa densité à 0° est de 1,90 (Philippi et Tollens).

L'éther méthyl-β-dibromopropionique est un liquide incolore, possédant une odeur de fruits, bouillant à 205° sous la pression de 745 mm. (Münder et Tollens.) Mis en solution alcoolique et traité par l'hydrogène naissant, il donne naissance à l'éther méthylacrylique $C^2H^2(C^6H^4O^4)$. (Caspary et Tollens.)

Ces éthers se préparent comme l'éther méthylpropionique.

ÉTHERS MÉTHYLBUTYRIQUES.

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^8H^8O^4)$.
At. : $CH^3.C^4H^7O^2$.

Syn. : *Butyrate, isobutyrate de méthyle.*

PRÉPARATION.

On les prépare en mélangeant 2 p. d'acide butyrique (normal ou isobutyrique), 2 p. d'alcool méthylique et 1 p. d'acide sulfurique ; on agite de temps en temps ; le mélange s'échauffe, puis se partage en deux couches ; la couche supérieure est recueillie, lavée à une eau alcaline, desséchée sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifiée sur un peu de carbonate de chaux. (Pelouze et Gélis. — Pierre et Puchot.)

PROPRIÉTÉS.

1. L'éther de l'acide normal bout à 102°-103° (Krämer et Grodski), à 101° (Kahlbaum); sa densité est de 0,9091 (Kopp), de 1,09475 à 4°. (Kahlbaum.)

2. L'éther de l'acide isobutyrique bout à 93°; sa densité est de 0,9056 à 0° Pierre et Puchot). Il possède une odeur d'ananas; il est un peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

L'*éther méthylbromobutyrique* $C^2H^2(C^8H^7ClO^4)$ bout à 165°-172°. (Duvillier.)

ÉTHERS MÉTHYLVALÉRIQUES.

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^{10}H^{10}O^4)$.
At. : $CH^3C^5H^9O^2$.

Syn. : *Valérates de méthyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

1. L'éther de l'acide normal (*propylacétique*) n'a pas été préparé.

2. **Éther de l'acide isovalérique** (*isopropylacétique*). — On place dans une cornue 700 gr. d'isovalérate de potassium sec et 150 gr. d'alcool méthylique; puis, la solution opérée, on y verse petit à petit 300 gr. d'acide sulfurique en agitant constamment; on ajoute environ 100 gr. d'eau et, au bout de 24 heures, on sépare la couche éthérée surnageante et on la rectifie. (Pierre et Puchot.)

Il bout à 116°,2 (Kopp), à 117°,5 sous la pression de 760 milimètres. (Pierre et Puchot.) Sa densité est de 0,9005 à 0°, 0,8905 à 10°, 0,8804 à 20°, 0,8492 à 50°, 0,7945 à 100° (Pierre et Puchot); sa chaleur spécifique entre 20° et 45° est égale à 0,491 (Kopp).

Il possède une odeur de banane; il est un peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une saveur poivrée.

3. **Éther de l'acide isobutylformique.** — Il bout à 116°-117° sous la pression de 764 milimètres; sa densité est égale à 0,885 à 17°.

4. L'éther de l'acide méthyléthylacétique n'est pas connu.

5. **Éther de l'acide triméthylacétique.** — On le prépare, ainsi que celui de l'acide isobutylformique, par double décomposition entre leur sel de plomb et l'iodure méthyle. Il bout à 101°-102°. (Bouttlerow.)

ÉTHERS MÉTHYLHEXYLIQUES.

Form. : { Éq. : $C^2H^2(C^{12}H^{12}O^4)$.
At. : $CH^3.C^6H^{11}O^2$.

Éther de l'acide caproïque normal.

Le seul acide hexylique dont on connaisse l'éther méthylique est l'acide caproïque provenant de l'huile de coco et qui paraît être l'acide normal. Cet éther a été préparé par Fehling en mélangeant 2 p. d'acide caproïque (obtenu comme il vient d'être dit), 2 p. d'alcool méthylique et 1 p. d'acide sulfurique; on élève très faiblement la température, on ajoute de l'eau, l'éther vient surnager.

Il bout à 150°. Densité à 18° = 0,8977. Densité de vap. = 4,623. (Fehling.)

ÉTHERS MÉTHYLHEPTYLIQUES

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{14}H^{14}O^4)$.
At. : $CH^3.C^7H^{13}O^2$.

1. **Éther méthylheptylique normal** (*Ether méthylœnanthylique*, *œnanthylate de méthyle*).

On sature d'acide chlorhydrique gazeux et sec une solution d'acide œnanthylique dans l'alcool méthylique; on sépare l'éther par affusion d'eau; on le recueille et on le rectifie.

Il bout à 172°,5-173°,5; sa densité est de 0,889 à 18°. (Cahours et Demarçay.)

2. **Éther méthylisoheptylique.** — Il bout à 156°-157°; sa densité à 15° est de 0,879. (Hecht.)

ÉTHERS MÉTHYLOCTYLIQUES.

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{16}H^{16}O^4$.
At. : $CH^3.C^8H^{15}O^2$.

L'éther méthylique de l'acide caprylique normal bout à 192°-194° et se solidifie entre 40° et 41°; sa densité est de 0,887 à 18°. (Cahours et Demarçay.)

ÉTHERS MÉTHYLNONYLIQUES

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{18}H^{18}O^4$.
At. : $CH^3.C^9H^{17}O^2$.

On ne connaît que l'éther de l'acide pélargonique.

On le prépare en additionnant d'acide sulfurique le mélange de l'acide et de l'alcool ; on sépare l'éther par addition d'eau.

Il bout à 213°-214°. Densité à 17°,5 = 0,8765. (Franchimont et Zincke.)

ÉTHERS MÉTHYLDÉCYLIQUES

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{20}H^{20}O^4)$.
At. : $CH^3.C^{10}H^{19}O^2$.

On ne connaît que l'éther de l'acide caprique.

On le prépare en saturant d'acide chlorhydrique sec une solution d'acide caprique dans l'alcool méthylique : l'éther se sépare sous forme huileuse par affusion d'eau.

C'est un liquide possédant une odeur de fruits, plus léger que l'eau, bouillant à 223°-224°. (Grimm.)

ÉTHERS MÉTHYLUNDÉCYLIQUES

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{22}H^{22}O^4)$.
At. : $CH^3.C^{11}H^{21}O^2$.

On n'a préparé que l'éther de l'acide méthyldibutylacétique par double décomposition entre l'iodure de méthyle et le sel d'argent de l'acide méthyldibutylacétique.

Il bout à 217°-220°. (Boutlerow.)

ÉTHERS MÉTHYLHEXADÉCYLIQUES [1]

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{32}H^{32}O^4)$.
At. : $CH^3.C^{16}H^{31}O^2$.

Syn. : *Éther méthylpalmitique, éther méthylmargarique, — Margarate ou palmitate d'éthyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On ne connaît que celui de l'acide palmitique ou margarique naturel. On le

1. Les acides naturels provenant des matières grasses que l'on a décrits sous le nom d'acides palmitique ou margarique sont identiques et possèdent la composition $C^{32}H^{32}O^4$ (Heintz). Le corps possédant la composition $C^{34}H^{34}O^4$ a été préparé au moyen du cyanure de cétyle (Heintz) ; on avait cru le rencontrer dans les graisses naturelles, mais c'était un mélange d'acide palmitique possédant 32 éq. de carbone et d'acide stéarique possédant 36 éq. de carbone. Pour éviter la confusion, nous conserverons à ces deux acides en C^{32} le nom d'acide margarique qui est le plus anciennement donné, et nous donnerons à l'acide de synthèse en C^{34} le nom théorique d'acide heptadécylique (Guerle).

prépare en saturant d'acide chlorhydrique sec une solution de l'acide dans l'alcool; l'éther palmitique se sépare sous forme de cristaux quand la solution est refroidie. On l'agite avec de l'eau tiède pour enlever l'excès d'alcool, on laisse refroidir, on exprime les cristaux, puis, pour enlever l'excès d'acide, on mélange avec un peu de chaux éteinte et on épuise par l'éther, qui n'enlève que l'éther palmitique et laisse le palmitate de chaux; on évapore l'éther. (Lassaigne.)

Il constitue des cristaux fusibles à 28°. (Berthelot.)

La disposition indiquée par la figure ci-contre s'applique à la préparation de tous les éthers que l'on obtient par cette méthode.

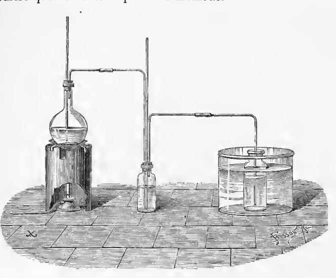


Fig. 13. — Préparation de l'éther méthylstéarique.

ÉTHER MÉTHYLSTÉARIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{36}H^{36}O^4)$.
At. : $CH^3.C^{18}H^{35}O^2$.

Syn. : *Stéarate de méthyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

1. On en obtient de petites quantités en chauffant pendant plusieurs jours en tubes scellés à 100° l'alcool et l'acide.

2. On fait digérer au bain-marie un mélange d'alcool et d'acide en proportions équivalentes avec de l'acide sulfurique : l'acide stéarique fond et par l'agitation le mélange devient homogène; puis, à mesure que l'éther se forme, il vient surnager, on le sépare et on le purifie comme l'éther palmitique. (Lassaigne.)

3. On peut encore le préparer au moyen de l'acide chlorhydrique comme l'éther palmitique (Lassaigne).

Il est en cristaux transparents, fusibles à $+37^{\circ}$, solubles surtout dans l'alcool et l'éther chauds.

ÉTHER MÉTHYLARACHIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{40}H^{40}O^4)$.
At. : $CH^3.C^{20}H^{39}O^2$.

Syn. : *Éther méthylarachidique*, — *Arachate de méthyle*.

Il se prépare comme l'éther palmitique.

Il fond à 54°-54°,5.

ÉTHER MÉTHYLACRYLIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^6H^4O^4)$.
At. : $CH^3.C^3H^3O^2$.

Les éthers de l'acide acrylique ne peuvent se préparer directement, c'est-à-dire par l'action de l'alcool sur l'acide acrylique seul ou en présence d'un acide auxiliaire ; en opérant dans ces conditions on n'obtient que les produits de destruction de l'acide acrylique ; les méthodes habituelles de double décomposition ne donnent aucun résultat. On les prépare par réduction des éthers β-bromopropioniques correspondants.

PRÉPARATION

On dissout l'éther méthylbibromopropionique dans l'alcool méthylique, puis on l'additionne de poudre de zinc et d'acide sulfurique étendu ; sous l'influence de l'hydrogène naissant, il se transforme en éther méthylacrylique :

$$C^2H^2(C^6H^4Br^2O^4) + H^2 = 2HBr + C^2H^2(C^6H^4O^4).$$

On distille au bain-marie ; le produit distillé, qui est accompagné de l'excès d'alcool méthylique, ne se séparerait pas par affusion d'eau ; mais en saturant l'eau de chlorure de sodium, l'éther se sépare presque complètement pur ; on le lave encore deux ou trois fois à l'eau saturée de chlorure de sodium, puis l'éther séparé est mis à digérer d'abord sur du sulfate de cuivre anhydre qui enlève l'eau, puis sur du chlorure de calcium fondu qui enlève les dernières traces d'alcool. (Caspary et Tollens.)

PROPRIÉTÉS

Il possède une odeur âcre et pénétrante qui provoque le larmoiement.

Il bout à 80°-85° (Caspary et Tollens), à 85° (Kahlbaum). Densité à $0^{\circ} = 0,973$.

Au bout d'un certain temps il se prend en une masse gélatineuse transparente; celle-ci, distillée sous pression réduite, donne un liquide bouillant à 190° sous la pression de 115mm et qui est un polymère de l'éther méthylacrylique (Kahlbaum).

ÉTHERS MÉTHYLCROTONIQUES

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^8H^6O^4)$.
At. : $CH^3.C^4H^5O^2$.

On connaît l'éther de l'acide α-crotonique ou acide crotonique ordinaire et ceux des acides α et β-crotoniques monochlorés.

Ces éthers s'obtiennent en éthérifiant le mélange de l'alcool et de l'acide par un courant de gaz acide chlorhydrique sec.

1. L'éther méthylcrotonique $C^2H^2(C^8H^6O^4)$ bout à 120°,7; sa densité à 4° est de 0,9806 (Kahlbaum).

2. L'éther α-chlorocrotonique $C^2H^2(C^8H^5ClO^4)$ bout à 160°,8; sa densité à 4° est égale à 1,0933 (Kahlbaum).

3. L'éther β-chlorocrotonique ou isochlorocrotonique bout à 142°,4; sa densité à 15° est égale à 1,143 (Frölich).

ÉTHER MÉTHYLOLÉIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{36}H^{34}O^4)$.
At. : $CH^3.C^{18}H^{33}O^2$.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution de l'acide dans l'alcool. On peut aussi faire chauffer légèrement un mélange d'acide oléique ou d'oléate de soude avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique. Dans tous les cas l'éther formé vient surnager, on le purifie comme tous les éthers de l'acide stéarique et des autres acides gras.

C'est un liquide incolore, huileux; sa densité à 18° est de 0,879.

Le nitrate mercureux le convertit en son isomère, l'éther méthylélaïdique (Laurent).

L'*éther méthylélaïdique* peut se préparer au moyen de l'acide élaïdique, comme l'éther oléique; sa densité est de 0,872 à 18° (Laurent).

Ces deux éthers ne bouillent qu'en se décomposant.

ÉTHER MÉTHYLBENZOIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{14}H^6O^4)$.
At. : $CH^3.C^7H^5O^2$.

FORMATION

Il existe dans les produits de la distillation sèche du baume de Tolu (Scharling).

Il se forme quand on distille l'hippurate de chaux avec l'alcool méthylique et l'acide sulfurique.

PRÉPARATION

1. On distille un mélange à parties égales d'acide benzoïque, d'alcool méthylique et d'acide sulfurique; lorsqu'il ne passe plus rien à 200°, on laisse refroidir, on ajoute de nouvel alcool méthylique et on distille à nouveau; après deux ou trois opérations semblables, on réunit les produits distillés, on les étend d'un très grand volume d'eau; l'éther qui se sépare est agité avec du chlorure de calcium fondu, puis rectifié à plusieurs reprises sur du massicot, jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe à 198°. (Dumas et Péligot.)

On peut remplacer l'acide benzoïque par une quantité équivalente de benzoate de sodium sec.

2. On distille du benzoate de sodium sec avec de l'éther méthylsulfurique neutre pris en proportion équivalente. (Dumas et Péligot.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide d'une odeur balsamique agréable. Il bout à 189°,5 sous la pression de 761^{mm}; sa densité à 17° est de 1,10 (Dumas et Péligot). Il bout à 199°,7 à 760^{mm}. Sa densité est de 1,026 à 0° (Kopp); densité de vapeur = 4,717. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'éther.

Le chlore l'attaque en donnant naissance, par destruction de la molécule, à des produits dérivés des deux corps générateurs, tels que l'acide chlorhydrique et les chlorures de méthyle et de benzoïle.

Les acides iodhydrique (Lauteman) et bromhydrique (Gal) gazeux et secs, le décomposent en acide benzoïque et iodure ou bromure de méthyle; pour effectuer cette réaction on sature l'éther de l'un de ces gaz et on chauffe quelque temps au bain-marie.

ÉTHERS MÉTHYLIQUES DES DÉRIVÉS DE L'ACIDE BENZOIQUE

On connaît un petit nombre seulement de ces éthers; ce sont les suivants :

1. Éther méthylbenzoïque parachloré $C^2H^2(C^{14}H^5ClO^4)$. Il est en aiguilles fusibles à 42°. (Emmerling.)

2. Éther méthylbenzoïque orthobromé $C^2H^2(C^{14}H^5BrO^4)$. Il bout à 246°-247° (Rhalis).

Ces deux corps se préparent par double décomposition en faisant réagir à 100° le sel d'argent de l'acide sur l'iodure de méthyle.

3. Éther méthylbenzoïque orthonitré $C^2H^2[C^{14}H^5(AzO^4)O^4]$.

1° On fait réagir le chlorure de nitrobenzoïle sur l'alcool méthylique (Bertagnini).

2° On fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution d'acide nitrobenzoïque dans l'alcool méthylique, qu'on maintient à l'ébullition; lorsqu'elle est refroidie on recueille la couche inférieure et on l'additionne d'une grande quantité d'eau pour enlever l'alcool méthylique qu'elle retient; il se sépare alors une masse cristalline, on la lave avec une eau alcaline, on la comprime et on la fait cristalliser dans l'alcool. (Chancel.)

Prismes rhomboïdaux droits, fusibles à 70°, bouillant à 279°.

4. Éther méthylbenzoïque paranitré (éther méthylnitrodracylique).

Cet isomère est solide; il cristallise en paillettes nacrées, fusibles à 96°. (Beilstein et Wildbrand.)

5. Éther méthylamidobenzoïque $C^2H^2(C^{14}H^6(AzH^2)O^4)$.

On l'obtient en réduisant l'éther méthylnitrobenzoïque, soit au moyen de limaille de fer et d'acide acétique (Limpricht), soit en le chauffant modérément avec du sulfhydrate d'ammoniaque additionné d'alcool méthylique (Cahours). On recueille l'éther séparé par affusion d'eau.

C'est une substance huileuse, incolore, plus dense que l'eau. Comme fonction chimique, ce n'est pas à proprement parler un éther. Il sera décrit en détail ainsi que ses combinaisons à l'article *Amides*.

ÉTHERS MÉTHYLIQUES DES ACIDES TOLUIQUES

Form. { Éq. : $(C^2H^2)C^{16}H^8O^4$.
At. : $CH^3.C^7H^7O^2$.

1. Éther méthylparatoluique. Cristaux fortement réfringents, fusibles à 52° et entrant en ébullition à 217°. (Fischi.)

2. Éther méthylique de l'acide phénylacétique (α-toluique). Liquide bouillant à 220°. Densité à 16° = 1,044. (Radziszewski.)

L'*éther nitrophénylacétique* (*para*) est cristallisé en prismes fusibles à 54°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

ÉTHER MÉTHYLHYDROCINNAMIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)C^{18}H^{10}O^4$.
At. : $CH^5.C^9H^9O^2$.

Syn. : *Éthers méthylhomotoluique, benzylacétique, phénylpropionique.*
Liquide bouillant à 238°-239°; densité = 1,045 à 0°.

L'*éther dibromohydrocinnamique* est en cristaux fusibles à 117°.

ÉTHER MÉTHYLCINNAMIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{18}H^8O^4)$.
At. : $CH^5.C^9H^7O^2$.

PRÉPARATION

On dissout l'acide cinnamique dans un excès d'alcool méthylique et on y fait passer jusqu'à refus un courant d'acide chlorhydrique; on chauffe quelque temps au bain-marie, puis on distille en recueillant ce qui passe au-dessus de 80°; le produit de la distillation est précipité par une grande quantité d'eau, et la masse cristalline qui se sépare est exprimée, séchée et purifiée par des cristallisations répétées dans l'alcool. (E. Kopp.)

PROPRIÉTÉS

Les propriétés données par Kopp étaient celles d'un éther impur; Anschütz et Kinnicutt ont repris leur étude. Il cristallise et fond à 33°,4; dissous dans l'éther, plongé dans un mélange réfrigérant, et additionné de brome, il se transforme en éther méthylphényldibromopropionique $C^2H^2(C^{18}H^6Br^2O^4$ = $C^2H^2[C^6H^5Br^2(C^{12}H^5)O^4]$, corps cristallin fusible à 117° (Anschütz et Kinnicutt).

1. L'*éther méthylcinnamique orthonitré* $C^2H^2[C^{18}H^7(AzO^4)(O^4]$ est cristallin, il fond à 72-73° (Beilstein).

2. L'*éther méthylcinnamique paranitré*, son isomère, cristallise en petites aiguilles solubles principalement dans l'alcool et l'éther chauds, fusibles à 161°, sublimables dès 200° en paillettes miroitantes et bouillant vers 285° (Beilstein-Kopp).

Ces deux éthers se préparent comme l'éther méthylcinnamique.

ÉTHER MÉTHYL β-NAPHTOIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)C^{22}H^8O^4$.
At. : $CH^3.C^{11}H^7O^2$.

On le prépare en chauffant légèrement l'alcool méthylique absolu avec le chlorure β-naphtoïque.

Il est cristallisé en lamelles brillantes, fusibles à 77°, distillant à 290°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine. (Vieth.)

ÉTHER MÉTHYLHIPPURIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^{18}H^9AzO^6)$.
At. : $CH^3.C^9H^8AzO^3$.

On le prépare comme l'éther éthylhippurique.

Aiguilles blanches, transparentes, fusibles à 80°,5 (Conrad); fusibles à 60°, solubles dans 120 parties d'eau froide et dans 60 parties à 50°, décomposables par la chaleur en ammoniaque et benzonitrile. (Jacqueminot et Schlagdenhaufen.)

ÉTHER MÉTHYLCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^2HAzO^2)$.
At. : CH^3CAzO.

Syn. : *Isocyanate de méthyle de Cloëz.*

Il a été découvert par Cloëz qui lui donna primitivement le nom d'isocyanate de méthyle pour le distinguer de son isomère la méthylcarbimide découverte antérieurement par Wurtz et qui avait reçu de lui le nom de cyanate de méthyle. Ce dernier corps et ses homologues portent aujourd'hui le nom de *carbimides ;* ce ne sont pas des éthers et leur description sera donnée, à propos des alcalis artificiels, dans un volume spécial. Nous donnerons aux éthers isocyaniques de Cloëz le nom d'éthers cyaniques qui leur appartient, bien que l'acide cyanique ne doive pas, à proprement parler, être considéré comme un acide véritable, mais pour nous conformer à l'usage et parce qu'ils donnent, sous l'influence des agents qui dédoublent les éthers, l'alcool correspondant et l'acide cyanique, ou du moins le produit qui résulte de l'action de ces mêmes agents sur lui, c'est-à-dire l'acide cyanurique.

PRÉPARATION

On le prépare en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur le méthylate de sodium :

$$C^2AzCl + C^2H^5NaO^2 = C^2H^2(C^2HAzO^2) + NaCl.$$

On ajoute à de l'alcool méthylique absolu le double de son poids d'éther pur et anhydre et on dissout dans ce mélange du sodium dans la proportion de 2 équivalents de ce métal pour 1 équivalent d'alcool. On fait alors passer lentement dans cette solution de méthylate de sodium et jusqu'à saturation, un courant de chlorure de cyanogène gazeux. Lorsque la saturation est atteinte et que le mélange est refroidi, on décante le liquide pour le séparer du chlorure de sodium qui s'est déposé et on chasse l'alcool éthéré par distillation au bain-marie. Le résidu est lavé à plusieurs reprises à l'eau et desséché dans le vide sec (Cloëz).

Si l'alcool et l'éther employés ne sont pas parfaitement anhydres, on obtient des produits secondaires qu'il est impossible d'éliminer.

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, dont la densité à 15° est de 1,1746. Il ne peut être distillé sans qu'une partie se volatilise en se décomposant pendant qu'une autre partie se polymérise et reste comme résidu.

Traité par la potasse, il donne de l'alcool méthylique et du cyanurate de potassium, par les acides chlorhydrique ou bromhydrique concentrés de l'acide cyanurique et de l'éther méthylchlorhydrique ou méthylbromhydrique. (Cloëz — Gal.)

ÉTHER MÉTHYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^2HAzS^2)$.
{ At. : $CH^3.CAzS$.

Syn.: *Sulfocyanate, sulfocyanure de méthyle.*

PRÉPARATION

1. On distille un mélange à parties égales de sulfocyanate de potassium et de méthylsulfate de calcium employés en solutions aussi concentrées que possible ; la cornue doit être très spacieuse à cause des soubresauts qui soulèvent à chaque instant la masse et rendent l'opération difficile à conduire. Le liquide distillé est purifié par des lavages à l'eau et desséché par digestion sur du chlorure de calcium fondu. (Cahours.)

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$2\,C^2KAzS^2 + 2\,C^2H^2(S^2HCaO^8) = 2\,C^2H^2(C^2HAzS^2) + S^2Ca^2O^8 + S^2K^2O^8.$$

2. On chauffe l'iodure de méthyle à 100°-150°, en vase clos, avec un sulfocyanate alcalin ou métallique; la présence d'alcool méthylique facilite beaucoup la réaction; parmi les sulfocyanates métalliques, celui d'argent réussit le mieux; celui de mercure fait exception et donne d'autres produits, entre autres une combinaison d'iodure et de sulfocyanate de mercure. Le contenu des tubes est distillé et le produit de la distillation purifié comme ci-dessus (Schlagdenhaufen) :

$$C^2H^2(HI) + C^2KAzS^2 = C^2H^2(C^2HAzS^2) + KI.$$

3. On projette peu à peu dans de l'éther méthylsulfhydrique soigneusemen refroidi des cristaux de bromure de cyanogène solide bien secs. La réaction est très violente; lorsqu'elle est apaisée, on chauffe en tubes scellés, à 100°, pendant une heure ou deux, le produit brut de la réaction. Le contenu des tubes est repris par l'eau; celle-ci enlève du bromure de triméthylsulfine et laisse un résidu qui se sépare en deux parties: une partie solide dont la composition n'est pas bien certaine et une partie liquide qui est l'éther méthylsulfocyanique. On lave ce liquide à l'eau, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie à 130°-133°. La réaction qui s'effectue peut s'exprimer ainsi :

$$\underbrace{2[(C^2H^2)^2H^2S^2]}_{\text{Éther méthyl-sulfhydrique.}} + \underbrace{C^2AzBr}_{\text{Bromure de cyanogène.}} = \underbrace{(C^2H^3)^3S^2Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^2H^2(C^2HAzS^2)}_{\text{Éther méthyl-sulfocyanique.}}$$

(Cahours).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, d'odeur alliacée. Il bout à 132°-133°. Densité = 1,0879 à 0°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Oxydé par l'acide azotique, il donne l'acide méthylsulfonique ou méthylsulfureux isomérique $C^2H^2(S^2H^2O^6)$. (Muspratt.) La potasse alcoolique le transforme en ammoniaque, bisulfure de méthyle, cyanure et carbonate de potassium; le sulfure de potassium dissous dans l'alcool, en bisulfure de méthyle et sulfocyanate de potassium (Cahours). Chauffé pendant longtemps à 180°-185°, il subit une transposition moléculaire et une polymérisation: une partie se transforme en méthylsulfocarbimide, une autre partie en éther méthylcyanurique (Hoffmann). Le chlore l'attaque lentement à la lumière diffuse, mais rapidement à la lumière solaire avec formation de chlorure de cyanogène solide Cy^3Cl^3, d'éther sulfhydrique perchloré $(C^2Cl^2)^2Cl^2S^2$ et de formène tétrachloré C^2Cl^4 (Riche). Chauffé à 100° avec de l'iodure de méthyle, il fournit une certaine quantité d'iodure de triméthylsulfine $(C^2H^3)^3S^2I$. (Cahours.) Avec le bromure de méthyle on obtient également du bromure de triméthylsulfine.

ETHER MÉTHYLCYANURIQUE

(Voir *Encyclopédie chimique : Carbimides*).

ÉTHER MÉTHYLCYANHYDRIQUE

(Voir *Encyclopédie chimique.* — *Amides et Nitrides.* — *Nitrile acétique.*)

ÉTHER MÉTHYLOXALIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^4H^2O^8)$.
At. : $CH^3.C^2HO^4$.

Syn. : *Acide méthyloxalique,* — *Oxalate acide de méthyle.*

FORMATION

On ne le connaît qu'à l'état de sel de potassium.

Celui-ci se forme en chauffant de l'éther méthyloxalique avec une solution de méthylate de potassium dans l'alcool méthylique. (Salomon.) Il est en cristaux feuilletés :

$$(C^2H^2)^2(C^4H^2O^8) + KHO^2 + C^2H^4O^2 = 2C^2H^4O^2 + C^2H^2(C^4HKO^8).$$

ÉTHER MÉTHYLOXALIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2(C^4H^2O^8)$.
At. : $(CH^3)^2C^2O^4$.

Syn.: *Oxalate neutre de méthyle.*

PRÉPARATION

On distille ensemble parties égales d'acide oxalique, d'alcool méthylique et d'acide sulfurique. Il passe d'abord de l'alcool, puis de l'éther méthyloxalique dont la quantité augmente à mesure que la distillation avance ; il est bon de remettre les premières portions distillées dans la cornue et de distiller à nouveau. Le produit distillé se prend au bout d'un certain temps en cristaux. Ils baignent dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau ; pour les purifier on les exprime, on les maintient fondus au bain-marie afin de les dessécher et on les rectifie sur du massicot pour enlever l'excès d'acide oxalique. (Dumas et Péligot.)

PROPRIÉTÉS

Cet éther est en cristaux fusibles à 51°, bouillant à 161° (Dumas et Péligot), à 164° (Regnault) ; leur densité à +50° est de 1,1702 (Kopp).

Il est soluble dans l'éther et l'alcool; l'eau le dissout mais le dédouble assez rapidement en acide et alcool; avec les alcalis la décomposition est presque immédiate. L'ammoniaque le transforme instantanément en alcool méthylique et oxamide, le gaz ammoniac en alcool méthylique et oxamate de méthyle. (Dumas et Péligot.)

Dérivés chlorés

En faisant passer pendant 15 jours un courant de chlore sec dans l'éther méthyloxalique maintenu à la température de sa fusion et à l'abri des rayons solaires directs, Malaguti a obtenu un produit formé pour la plus grande partie d'éther méthyloxalique tétrachloré $(C^2Cl^2)^2(C^4H^2O^8)$ qu'il a séparé par distillation fractionnée; l'eau, l'air humide le décomposent en acide chlorhydrique, acide oxalique et oxyde de carbone (Malaguti) :

$$(C^2Cl^2)^2(C^4H^2O^8) + 2H^2O^2 = C^4H^2O^8 + 4HCl + 2C^2O^2.$$

En faisant agir le chlore sur l'éther méthyloxalique fondu et exposé à la radiation solaire, Cahours a obtenu l'éther tétrachloré mélangé d'éther hexachloré; la réaction est très rapide et le premier de ces corps est transformé promptement par le chlore en dérivé perchloré. Le corps hexachloré ou perchloré $(C^2Cl^2)^2C^4Cl^2O^8$ est cristallisé en lamelles nacrées, fusibles à basse température; la chaleur le volatilise, une partie se sublime, le reste se décompose; sa vapeur dirigée dans un tube chauffé à 350°-400° se transforme en oxyde de carbone et acide chloroxycarbonique :

$$(C^2Cl^2)^2C^4Cl^2O^8 = C^2O^2 + 3C^2O^2Cl^2;$$

les alcalis l'attaquent énergiquement avec formation de chlorure, de carbonate et d'oxalate de potassium,

$$(C^2Cl^2)^2C^4Cl^2O^8 + 2KO = 6KCl + 2C^2K^2O^6 + C^4K^2O^8.$$

Les alcools méthylique, éthylique, amylique donnent naissance à du gaz chlorocarbonique et à des éthers oxalique et chlorocarbonique :

$$(C^2Cl^2)^2C^4Cl^2O^8 + 4C^2H^4O^2 = (C^2H^2)^2C^4H^2O^8 + [C^2H^2(C^2O^2Cl^2)] + 2HCl + 2H^2O^2.$$

L'ammoniaque sèche donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de la carbamide. (Cahours.)

L'éther méthyloxalique, comme ses homologues supérieurs, a servi à Franckland et Duppa pour la synthèse de nombreux acides de la série lactique. En réagissant sur lui, le zinc-méthyle donne le diméthoxalate de méthyle, le zinc-éthyle donne le diéthoxalate de méthyle (ou leucate de méthyle). (Franckland et Duppa.)

ÉTHERS MÉTHYLOXAMIQUES

(Voir *Encyclopédie chimique*, Acides amidés. *Oxaméthylane, acide méthyloxamique, méthyloxamate d'éthyle.*)

ÉTHER MÉTHYLMALONIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2C^6H^4O^8$.
At. : $(CH^3)^2C^3H^2O^4$.

Syn.: *Malonate de méthyle.*

On le prépare comme l'éther éthylmalonique.

Il bout à 175°-180°. Densité à 22° = 1,155. (Conrad-Osterland.)

ÉTHER MÉTHYLSUCCINIQUE NEUTRE.

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2C^8H^6O^8$.
At. : $(CH^3.)^2C^2H^4O^4$.

Syn. : *Succinate de méthyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS.

On fait passer un courant prolongé d'acide chlorhydrique dans une solution d'acide succinique dans l'alcool méthylique. Les cristaux formés par refroidissement sont exprimés et purifiés par des cristallisations dans l'alcool. (Fehling.)

Ce corps est en cristaux fusibles vers 20°, volatils à 198°; sa densité à la température de sa fusion est de 1,179; sa densité de vapeur de 5,2). (Fehling.)

ÉTHER MÉTHYLSÉBACIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2C^{20}H^{18}O^8$.
At. : $(CH^3)^2C^{10}H^{16}O^4$.

Syn. : *Sébate de méthyle.*

PRÉPARATION

On dissout l'acide sébacique dans l'acide sulfurique concentré et dans cette solution bien refroidie on verse peu à peu l'alcool méthylique.

An bout de quelque temps, on verse le mélange dans une grande quantité d'eau : l'éther se sépare ; on le lave avec une solution alcaline faible ; on le redissout dans l'alcool qui l'abandonne par évaporation. (Carlet.)

PROPRIÉTÉS

L'éther méthylsébacique est en cristaux fusibles à 25°,5 et bouillant à 285° (Carlet), fusibles à 38° et bouillant à 287° (Neisou). Il est insoluble dans

l'eau. Son coefficient de dilatation varie assez rapidement en sens inverse de celui de l'eau, car il est plus dense que ce véhicule quand il est solide et plus léger que lui quand il est fondu. (Carlet.)

ÉTHER MÉTHYLFUMARIQUE NEUTRE.

Form. { Eq. : $(C^2H^2)^2C^8H^4O^8$
At. : $(CH^3)^2C^4H^2O^4$.

Syn. : *Fumarate de méthyle.*

FORMATION

Toutes les fois que dans la préparation des éthers maléiques par double décomposition entre un iodure alcoolique et le maléate d'argent, toute trace d'iode n'est pas soigneusement éliminée, l'éther maléique se transforme en son isomère l'éther fumarique (Anschütz). Cette transformation s'opère encore sous l'influence de l'acide chlorhydrique et de la chaleur. (Ossipow).

PRÉPARATION

1. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution d'acide fumarique dans l'alcool méthylique ; on le purifie comme tous les éthers analogues. (Anschütz.)

2. On peut encore le préparer par double décomposition entre le fumarate d'argent et l'iodure de méthyle. (Anschütz.)

PROPRIÉTÉS

Il se présente sous forme de cristaux blancs, fusibles à 112°, bouillant à 192°, et distillant facilement dans un courant de vapeur d'eau ; on peut le sublimer sans décomposition. Il est assez soluble dans l'eau chaude, dans les divers alcools et le sulfure de carbone chauds, dans le chloroforme froid.

Il se combine directement au brome pour former l'éther méthyldibromosuccinique $(C^2H^2)^2C^8H^4Br^2O^8$ identique avec celui qu'on obtient avec l'acide dibromosuccinique $C^8H^4Br^2O^8$ et l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique. Ce corps est en cristaux clinorhombiques fusibles à 61°,5-62°. (Anschütz.)

L'*éther méthylchlorofumarique* $(C^2H^2)^2C^8H^3ClO^8$ est liquide ; il bout à 224°. On le prépare comme le suivant. (Kauder).

L'*éther méthylmonobromofumarique* $(C^2H^2)^2C^8H^3BrO^8$, s'obtient en faisant réagir le monobromofumarate d'argent sur l'iodure de méthyle ; on épuise par l'éther qui l'abandonne par l'évaporation sous forme de cristaux compacts, transparents, fusibles à 30°. (Anschütz et Acheman.)

ÉTHER MÉTHYLMALÉIQUE

Form. { Eq. : $(C^2H^2)^2C^8H^4O^8)$
At. : $(CH^3)^2C^4H^2O^4$.

Syn. : *Maléate de méthyle.*

On a longtemps méconnu les éthers maléiques, car ils se transforment avec la plus grande facilité en leurs isomères, les éthers fumariques.

PRÉPARATION

On fait réagir l'iodure de méthyle sur le maléate d'argent; la réaction terminée, on distille et on rectifie.

Il faut éviter avec soin que l'iodure de méthyle renferme la moindre trace d'iode libre, car en présence de ce corps, comme nous l'avons vu à propos de l'éther fumarique, l'éther maléique est complètement transformé en son isomère l'éther méthylfumarique. (Anschütz.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, bouillant à 205°. Densité à 14° = 1,1529.

Quand on le chauffe à son point d'ébullition au réfrigérant ascendant avec quelques parcelles d'iode, on voit la température de la vapeur baisser peu à peu et enfin rester stationnaire; en effet, les éthers fumariques bouillent plus bas que les éthers maléiques correspondants; la différence entre les éthers méthyliques d'un acide est de 13°.

Le brome le transforme d'abord en éther fumarique, puis se fixant sur la molécule, en éther méthyldibromosuccinique, comme le fait l'éther méthylfumarique lui-même. (Anschütz.)

L'*éther méthylchloromaléique* $(C^2H^2)^2C^8H^3ClO^8$, préparé au moyen de l'anhydride chromaléique et de l'alcool méthylique, est un liquide bouillant à 225° (Kauder).

L'*éther méthylmonobromomaléique* $(C^2H^2)^2C^8H^3BrO^8$, se prépare par double décomposition entre l'iodure de méthyle et le sel d'argent. Il bout à 237°-238° à 760mm et à 126°-129° à 30-40mm. L'iode le transforme en éther monobromofumarique. (Anschüzt et Ascheman.)

ÉTHERS MÉTHYL CITRACONIQUE, ITACONIQUE, MÉSACONIQUE

Ces trois éthers ont même formule $(C^2H^2)^2C^{10}H^6O^8$ — $(CH^3)^2C^5H^4O^4$.

On les prépare comme les éthers éthyliques correspondants par l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique de l'acide.

Éther citraconique. — Il bout à 210°-212°. Il possède une saveur d'anis et une odeur aromatique. Il se dissout dans 35 parties d'eau à 15°.

Éther itaconique. — Il bout à 210°-212°. Densité à 15° = 1,1399.

Éther mésaconique. — Il bout à 203°-205°. Densité à 15° = 1,1254, à 30° = 1,1138. Il se dissout à 15° dans 122 parties d'eau. (Perkin-Anschütz-Pétri.

ÉTHER MÉTHYLCAMPHORIQUE ACIDE

(De l'acide camphorique ordinaire ou dextrogyre).

Form. { Eq. : $(C^2H^2)C^{20}H^{16}O^{18}$
{ At. : $CH^3.C^{10}H^{15}O^8$.

Syn. : *Acide méthylcamphorique.*

PRÉPARATION

On mélange 2 parties d'acide camphorique, 4 parties d'alcool méthylique et 1 partie d'acide sulfurique ; on chauffe et on cohobe à 3 ou 4 reprises ; finalement on distille la moitié de l'alcool et on lave à l'eau le résidu visqueux contenu dans la cornue, pour enlever l'excès d'acide camphorique et d'alcool, ainsi que l'acide méthylsulfurique qui a pu se former. Le produit abandonné à lui-même finit par se prendre en une masse cristalline qu'on exprime et qu'on essore à l'aide de papier buvard. (Malaguti.)

PROPRIÉTÉS

L'acide méthylcamphorique est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique donne dans les solutions d'acétate de plomb un précipité blanc soluble dans les acides. Il fond à 68° environ et reste ensuite longtemps à l'état de surfusion. Soumis à la distillation sèche, il donne de l'anhydride camphorique.

L'acide méthylcamphorique spontanément solidifié se présente tantôt sous forme d'aiguilles longues de plusieurs centimètres rayonnant autour d'un centre commun, tantôt sous celle de petites lames parfois hexagonales, parfois quadrilatères. Par évaporation très lente de sa solution éthérée, il donne de gros prismes droits à base rhombe dont les faces latérales formant l'angle aigu sont modifiées tangentiellement et dont les arêtes au sommet sont modifiées par une facette ; par évaporation rapide de sa solution éthérée, il donne la modification hémiédrique de la forme précédente : à chaque extrémité du prisme deux des facettes placées en croix sont développées de façon à faire disparaître les faces latérales et à transformer le prisme en un tétraèdre irrégulier ; ce sont les lames quadrilatères dont on a parlé plus haut, lesquelles, par un clivage perpendiculaire à une des faces du tétraèdre, reproduisent les lames hexagonales dont on a aussi parlé.

Ces cristaux possèdent donc l'hémiédrie non superposable et les circon-

stances de leur production sont une preuve à l'appui des idées de Pasteur, à savoir que les conditions de la cristallisation peuvent faire développer les facettes hémiédriques. En vertu de ces propriétés, l'acide méthylcamphorique possède le pouvoir rotatoire corrélatif de l'hémiédrie non superposable; ses solutions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme devient à droite le plan de la lumière polarisée et suivent les lois ordinaires de la plupart des substances actives; son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à $+51°,4'$ pour les rayons jaunes, sous une épaisseur de 100 millimètres.

(Loir.)

ÉTHER MÉTHYLACONIQUE

Form. { Eq. : $(C^2H^2)^2C^{10}H^4O^8$,
{ At. : $(CH^3)^2C^5H^3O^4$.

On fait réagir l'iodure de méthyle sur le sel d'argent.

Longues aiguilles prismatiques fusibles à 85°, très solubles dans l'alcool et l'éther. (Meilly.)

ÉTHERS MÉTHYLPHTALIQUES

Form. { Eq. : $(C^2H^2)^2C^{16}H^6O^8$
{ At. : $(CH^3)^2C^8H^5O^4$.

Ether de l'acide orthophtalique.

On le prépare : 1° En éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique la solution de l'acide dans l'alcool méthylique; 2° par double décomposition soit entre l'iodure de méthyl et le sel d'argent, soit entre le méthylate de sodium et le chlorure de phtalyle.

C'est un liquide bouillant à 280° sous la pression de 734 millimètres, et dont la densité est égale à 1,974-1,205. (Graebe.)

Ether de l'acide métaphtalique ou isophtalique.

On l'obtient au moyen de l'iodure de méthyl et du sel d'argent.

Fines aiguilles fusibles à 64°-65°, solubles dans l'alcool faible. (Baeyer.)

L'éther méthylique de l'acide γ-mononitroisophtalique se prépare en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'acide correspondant dissous dans l'alcool méthylique; il est en fines aiguilles blanches fusibles à 121°,5.

L'éther de l'acide γ-monoamidoisophtalique se prépare en réduisant l'éther précédent par le zinc et l'acide chlorhydrique; il constitue des lamelles jaunâtres fusibles à 176°; leur solution éthérée est fluorescente. (Baeyer.)

Éther de l'acide paraphtalique ou téréphtalique.

On le prépare en faisant réagir soit le chlorure de téréphtalyle sur l'esprit de bois, soit le téréphtalate d'argent sur l'iodure de méthyle. (Warren de la Rue et H. Muller.)

Prismes aplatis longs de plusieurs centimètres, fusibles à 140° et sublimables sans décomposition, solubles surtout dans l'alcool chaud. (Schwanert.)

L'éther de l'acide téréphtalique monobromé, obtenu en faisant réagir le chlorure de téréphtalyle bromé sur l'esprit de bois, constitue des aiguilles qui fondent à 42° et qui distillent aux environs de 300°. (Fischli.)

ÉTHER MÉTHYLPOLYPORIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)^2C^{36}H^{14}O^8$
At. : $(CH^3)^2C^{18}H^{12}O^4$

Stahlschmidt a retiré des champignons rencontrés sur des chênes malades ou morts un acide auquel il a donné le nom d'acide polyporique. Son sel d'argent $C^{36}H^{12}Ag^2O^8$ traité à 100° par l'iodure de méthyle donne un éther diméthylique $(C^2H^2)^2C^{36}H^{14}O^8$, qui cristallise en aiguilles jaune-orangé douées de reflets violets, fusibles à 186°-188°. (Stahlschmidt.)

ÉTHER MÉTHYLACONITIQUE

Form. { Eq. : $(C^2H^2)^3C^{12}H^6O^{12}$
At. : $(CH^3)^3C^6H^3O^6$

Il se forme lorsqu'on décompose par la chaleur l'éther méthylique de l'acide tricarballylique monochloré.

On le prépare en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique une solution d'acide aconitique dans l'alcool méthylique.

Il constitue un liquide incolore, oléagineux, bouillant vers 270°-271°. (Hunœus.)

ÉTHER MÉTHYLMELLIQUE

Form. { Eq. : $(C^2H^2)^6C^{24}H^6O^{24}$
At. : $(CH^3)^6C^{12}O^{12}$

On le prépare comme l'éther éthylique correspondant.

Aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 187°, solubles dans l'alcool et l'éther. (Krant et Busse.)

§ II

ÉTHERS DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

ÉTHER ÉTHYLIQUE

Form. { Eq. : $C^8H^{10}O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2)$
{ At. : $C^4H^{10}O = (C^2H^5)^2O$

Syn. : *Éther; éther éthyléthylique; éther sulfurique; éther hydrique; oxyde d'éthyle.*

HISTORIQUE

On attribue communément la découverte de l'éther à Valérius Cordus, qui décrivit en 1537 [1], sous le nom d'*oleum vitrioli dulce*, une liqueur qu'il obtenait en distillant un mélange à poids égaux d'huile de vitriol et d'esprit de vin, après l'avoir fait digérer au feu de cendres pendant deux mois. Mais d'après sa description, il est presque certain que cette dénomination trompeuse s'appliquait au corps que l'on appela depuis *huile douce de vin*, et que le véritable éther n'était pas connu de lui.

La réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool fut pendant près de deux siècles après lui l'objet des travaux, des tâtonnements plutôt, de bien des chercheurs parmi lesquels on cite : Boyle [2], Thomas Willis [3], Isaac Newton [4], Frédéric Hoffmann, Staalh [5], Henckel [6], Pott.

Ce n'est qu'en 1730, deux siècles plus tard, que Frobénius, chimiste allemand ignoré du reste, et qu'on regarde même comme un pseudonyme, publia aux *Transactions Philosophiques* [7] un mémoire sur la préparation d'un corps auquel il donna le premier le nom d'éther [8] et qui paraît bien être le corps qui porte aujourd'hui ce nom.

Le produit éthéré de Frobénius fut bientôt imité en Angleterre : en effet, il venait d'en envoyer une certaine quantité à Geoffroy aîné, quand Grosse en reçut d'un chimiste anglais nommé Godfrey Hanckvitz qui était le préparateur de Boyle.

1. Valerius Cordus, *Pharmacopée chymique*, Nuremberg, 1537.
2. Boyle, *De l'origine formarum.*
3. Thomas Willis, *Pharmacopée chymique.*
4. Newton, *Transactions philosophiques* (mai 1700).
5. Staahl, *Traité des sels*, p. 401.
6. Henckel, *Ephémérides d'Allemagne.*
7. Frobénius, *Transactions philosophiques* (1730, n° 413).
8. Pour l'étymologie, voir aux Généralités.

L'apparition de ce corps nouveau, doué de propriétés si curieuses, fut accueillie avec un certain enthousiasme et excita l'émulation des chimistes. Bien qu'on sût par Newton qu'on le préparait à l'aide de l'acide sulfurique et de l'alcool, on eut en France beaucoup de peine à trouver le procédé convenable pour en obtenir. On mettait trop d'alcool ou trop d'acide ; on ne savait pas séparer l'éther de l'alcool en excès ou de l'acide sulfureux résultant d'une mauvaise préparation ; enfin, on allait jusqu'à additionner le mélange de quelque huile essentielle ou de quelque acide, prenant pour vraies ces paroles de Frobénius : « paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto « valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et « mixtis ; » description trompeuse, faite pour déguiser plutôt que pour dévoiler la connaissance de l'éther, et qui ne suffirait pas pour lui en attribuer la découverte, si nous ne possédions les témoignages de ses contemporains, et si nous ne savions de combien de mystères les savants de cette époque avaient l'habitude d'entourer leurs découvertes.

Ce furent Geoffroy, Duhamel, un duc d'Orléans retiré à l'abbaye Sainte-Geneviève, les deux Rouelle, Bayen, Hellot [1], Grosse [2], qui s'en occupèrent en France le plus particulièrement ; à l'étranger nous citerons Scheele, Gœttling, Klaproth, etc.

Ce duc d'Orléans dont le nom n'est point parvenu jusqu'à nous, assisté de Bayen et de Rouelle, paraît avoir fabriqué le premier une quantité d'éther un peu considérable pour l'époque (une pinte à la fois). Hellot démontra qu'en supprimant la digestion qui précédait la distillation on améliorait le produit. Mais ce fut Grosse qui approfondit ce sujet avec le plus de sagacité. Il fit une remarque judicieuse et qui dénote pour l'époque une observateur habile ; il fractionna les produits de la distillation, et remarqua que les premiers sentaient l'alcool, puis, que la réaction une fois établie, c'était de l'éther qui distillait, et qu'à la fin la liqueur sentait le soufre allumé ; il conseilla donc de rejeter les premiers et les derniers produits, et de purifier l'éther obtenu au milieu de la distillation en le lavant à l'eau de pluie, et en le rectifiant sur du carbonate de potasse.

Le procédé de préparation de l'éther étant retrouvé, les efforts des savants se tournèrent vers sa purification et les meilleures conditions de rendement. Cadet et surtout Baumé [3] rendirent la marche de l'opération plus méthodique ; Hellot et Pott, avant Grosse, conseillèrent de rectifier sur du carbonate de potasse, Dizé sur du bioxyde de manganèse, Fourcroy sur de la magnésie, Teickmeyer sur de la chaux ; Juncker, Henry et Vallée, avant de rectifier et pour détruire l'huile douce de vin, agitaient le produit brut avec une solution de potasse, Proust [4] et Woulf employaient un lait de chaux ; Lovitz remarqua que l'éther obtenu par tous ces procédés renfermait encore de l'alcool et de

1. *Mémoires de l'Académie des sciences* pour 1739.
2. *Mémoires de l'Académie des sciences* pour 1734, p. 41.
3. Baumé, *Dissertation sur l'éther* (Paris, 1757); *Mémoires des savants étrangers*, t. III, p. 209 (1755).
4. *Annales de chimie*, t. XLII, p. 257.

l'eau et qu'il fallait pour enlever ces deux corps, le mettre à digérer avec du chlorure de calcium fondu.

Enfin, c'est Boullay[1], qui, dans un travail remarquable pour l'époque, analysa les circonstances les plus favorables à la production de l'éther. Cadet avait déjà remarqué qu'après avoir distillé on pouvait verser dans la cornue sur le résidu une nouvelle dose d'alcool et obtenir une nouvelle dose d'éther ; Boullay imagina d'ajouter continuellement au mélange, une fois la réaction établie, de nouvelles quantité d'alcool à mesure que l'éther se forme. A part quelque différence dans les proportions du mélange primitif en acide et alcool, c'est encore son procédé que l'on suit aujourd'hui.

L'exposé des théories qui, depuis Fourcroy et Vauquelin jusqu'à Williamson, ont été émises relativement aux éthers formés par l'union des alcools entre eux, a été longuement développé dans les généralités sur les éthers; on a pris pour exemple dans cet exposé l'*éther éthylique* qui était le seul représentant de cette classe de corps connu avant Williamson.

Nous nous dispenserons donc de revenir ici sur la théorie de la formation de l'éther ordinaire qui a été developpé plus haut sous forme d'un exemple général. (V. Généralités. p. 7.)

FORMATION

1. On fait agir sur l'alcool éthylique :

a. L'acide sulfurique monohydraté, l'acide orthophosphoriqne, l'anhydride arsénique à une température de 140°-145°. (Boullay).

b. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique à 200-240° (Kuhlmann); la réaction se complique de la formation des éthers des hydracides correspondants.

c. Les perchlorures d'antimoine, d'étain, de fer, de mercure (Kuhlmann), de bismuth (Schéele); les protochlorures de fer (Dœbereiner), de manganèse, de cobalt, de nickel, de cadmium, d'étain, de cuivre; le bromure de mercure; les iodures de cadmium et de mercure; le bromure et l'iodure d'éthyle; les chlorhydrates de morphine et de cinchonine à des températures voisines de 240° (A. Reynoso); les chlorures de calcium et de strontium, le chlorure et l'iodure d'ammonium à 360° (Berthelot). Ces formations se compliquent, suivant les proportions des corps réagissants, de celle d'éther chlorhydrique; le chlorure et l'iodure d'ammonium donnent en outre naissance aux alcalis éthyliques.

d. Les sulfates de la série magnésienne, les sulfates d'aluminium, d'uranyle, les divers aluns, à des températures comprises entre 240° et 300° (Alvaro Reynoso); le sulfate neutre d'éthyle à 100° (Erlenmeyer). Ces réactions constituent un véritable cycle réversible de doubles décompositions qui s'effectuent entre les corps mis en présence. Ainsi, les acides sulfurique, phosphorique, arsénique réagissant sur l'alcool molécule à molécule donnent naissance à de l'eau et à un éther acide; une nouvelle molécule d'alcool réagit à son tour sur celui-ci,

1. Boullay, *Dissertation sur l'éther* (Paris, 1814).

forme une molécule d'éther éthylique et met en liberté l'acide qui devient apte à rentrer de nouveau en combinaison. Soit l'acide sulfurique : on aura la réaction suivante :

$$C^4H^4(H^2O^2)+S^2H^2O^8=C^4H^4(S^2H^2O^8)+H^2O^2$$
$$C^4H^4(S^2H^2O^8)+C^4H^6O^2=C^4H^4(C^4H^6O^2)+S^2H^2O^8$$

Dans le cas des éthers à hydracides on peut supposer également qu'une molécule d'alcool réagit sur l'éther neutre déjà formé, les réactions se succédant comme dans le cas précéednt :

$$C^4H^4(H^2O^2)+HCl=C^4H^4(HCl)+H^2O^2$$
$$C^4H^4(HCl)+C^4H^6O^2=C^4H^4(C^4H^6O^2)+HCl$$

Dans le cas des sels, chlorures, sulfates, etc., on peut supposer que ceux-ci, placés dans certaines conditions de température, de dissolvants, etc., se dissocient, et que l'acide mis en liberté donne lieu aux phénomènes examinés dans le cas précédent.

Il y a là tout un ensemble de réactions réciproques se limitant l'une l'autre par un état d'équilibre dont les conditions ont été exposées en détail à propos de la théorie de l'éthérification.

2. On fait réagir sur l'iodure ou le bromure d'éthyle en vase clos : la potasse en solution très-concentrée à 120° (Berthelot) ; les oxydes de potassium ou de sodium KO, NaO à 180° (Greene) ; l'oxyde de mercure à 260° (Alvaro Reynoso) ; l'oxyde d'argent à basse température (Wurtz) ; l'azotate d'éthyle et la potasse solide à 100°, en tubes scellés, donnent le même résultat (Berthelot) :

$$2[C^4H^4(HI)]+KHO^2=C^4H^4(C^4H^6O^2)+KI+HI$$
$$2[C^4H^4(HI)]+2AgO=C^4H^4(C^4H^6O^2)+2AgI$$

On voit qu'il faut deux molécules d'éther iodhydrique et par suite deux molécules d'alcool pour donner naissance à une seule molécule d'éther éthylique ; on a invoqué plus haut ce mode de formation à l'appui de la formule actuelle de constitution de l'éther éthylique.

3. Enfin l'éther se forme au moyen de l'alcoolate de sodium et de l'éther iodhydrique (Williamson) ; ou bien simplement de la soude ou de la potasse dissoute dans l'alcool, et d'un éther chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique.

$$C^4H^5NaO^2+C^4H^4(HI)=C^4H^4(C^4H^6O^2)+NaI$$
$$C^4H^4(HI)+C^4H^6O^2+KHO^2=C^4H^4(C^4H^6O^2)+KI+HI$$

On voit encore que dans ce dernier cas les éléments de l'alcool employé comme dissolvant entrent en réaction [1].

PRÉPARATION

On dispose sur un bain de sable un ballon communiquant avec un réfrigérant

1. Pour les détails relatifs à la théorie de la formation de l'éther, se reporter aux généralités sur les éthers formés par l'union des alcools entre eux.

bien refroidi, les vapeurs achèvent de se condenser dans un flacon plongé dans l'eau froide et placé loin de l'appareil, dans une pièce voisine s'il est possible; à moins qu'on ne le ferme par un bouchon et qu'on emmène au dehors par un long tube les vapeurs qui se produisent à la température ordinaire dans l'atmosphère du flacon; dans le bouchon qui ferme le ballon passe, outre le tube qui communique avec les réfrigérants, un thermomètre qui plonge dans le liquide et dont la tige est assez longue pour que le 120e degré soit en dehors, et un tube de sûreté dont l'orifice terminé par un entonnoir, est placé sous le robinet d'un flacon de Mariotte rempli d'alcool à 90 %.

La figure 50 représente la disposition de l'appareil.

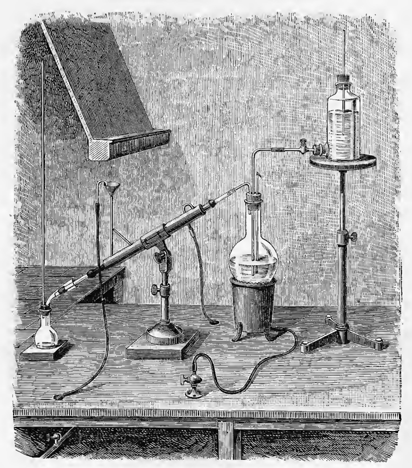


Fig. 14.

On verse peu à peu 10 p. d'acide sulfurique à 66° Baumé. (D=1,84) dans 7 p. d'alcool à 90 %, on introduit ce mélange dans le ballon et on chauffe. Aussitôt que le thermomètre a atteint 130° on ouvre le robinet du flacon de Mariotte et

on fait couler l'alcool assez lentement pour que la température se maintienne vers 140°[1]. La quantité d'alcool qu'on introduit ainsi peut atteindre au plus 15 fois le poids du mélange, car le pouvoir éthérifiant de l'acide, indéfini en théorie, devient pratiquement presque nul par suite de la dilution qu'il a subie quand il a éthérifié 20 à 25 fois son poids d'alcool; en outre, si les dernières portions étaient trop chargées d'alcool, celui-ci favorisant la dissolution de l'éther dans l'eau occasionnerait des pertes dans les lavages de l'éther brut par ce liquide.

Le produit distillé est un mélange d'éther, produit principal de la réaction, et de produits secondaires tels que l'eau, l'acide sulfureux, l'alcool etc. Pour le purifier, on l'agite avec deux fois son volume d'eau qui s'empare de l'alcool et de l'acide sulfureux ; on le décante et on le distille au bain-marie soit avec un lait de chaux, soit avec une solution de carbonate de potasse. Pour enlever les dernières traces d'eau et d'alcool il faut le mettre en contact avec du chlorure de calcium fondu et de la chaux éteinte pendant 24 heures, le distiller, puis le rectifier sur du sodium.

Le mode opératoire que nous venons de décrire convient pour des opérations portant sur quelques litres d'alcool, mais il ne sert en réalité que pour la démonstration, car l'industrie fabrique aujourd'hui l'éther dans un état de pureté parfaite et plus économiquement qu'on ne peut le faire en petit dans un laboratoire.

Voici la description de l'appareil employé dans l'industrie (fig. 15), description que nous empruntons au traité de MM. Berthelot et Jungfleisch[2].

« VTV′ est un vase cylindrique en plomb chauffé par un courant de vapeur qu'amène le serpentin VV′; il porte quatre tubes : le premier muni d'un entonnoir est destiné à l'introduction de l'acide sulfurique ; le second est replié sur lui-même de manière à produire la fermeture hydraulique, et sert à amener dans le vase à réaction l'alcool contenu dans un réservoir B ; le troisième, fermé à la partie inférieure, pénètre jusque vers le fond de l'appareil, et contient un thermomètre T, qui permet de surveiller la réaction ; enfin le quatrième, de grand diamètre, donne passage aux vapeurs d'éther et les conduit en L dans un vase en plomb où se condensent les portions peu volatiles entraînées à la distillation. On règle la marche de l'opération comme on l'a vu plus haut. La vapeur d'éther passe du vase L dans un autre F, beaucoup plus grand, où elle abandonne une certaine proportion d'alcool qui se condense et où elle traverse une couche d'hydrate de chaux, lequel arrête l'acide sulfureux ; elle va ensuite se condenser elle-même dans un serpentin bien refroidi S. L'éther brut est recueilli dans un réservoir clos K. »

Dans l'industrie, on débarrasse l'éther brut de l'alcool et des autres impuretés qu'il retient en le rectifiant dans des appareils à colonnes analogues à ceux qui servent à la rectification des alcools. Cependant si l'on n'a pas employé d'alcool purifié, l'éther est chargé d'hydrocarbures et de dérivés d'alcool supérieurs

1. Au-dessous de 120° il se forme à peine d'éther ; vers 170°, il ne se forme que de l'éthyline ; au-dessus de 180° le mélange noircit, il se dégage de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique ; la température de 145° est la plus favorable pour la préparation de l'éther.

2. Berthelot et Jungfleisch, *Traité de chimie organique*, t. I, p. 268.

qui lui donnent une odeur désagréable et dont on parvient très difficilement à le débarrasser par des distillations fractionnées.

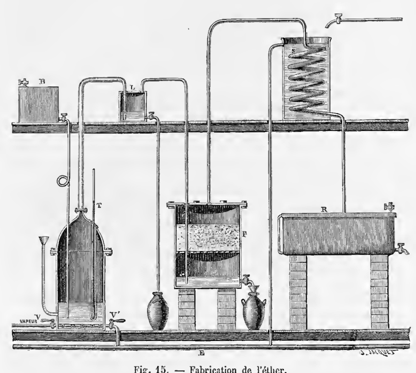


Fig. 15. — Fabrication de l'éther.

Pour l'usage des laboratoires, si on veut avoir l'éther parfaitement anhydre, il faut rectifier sur le sodium l'éther déjà déshydraté et rectifié que livre l'industrie.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'éther est un liquide incolore, très mobile, très réfringent ; sa saveur est âcre et brûlante, son odeur pénétrante et caractéristique. Sa densité à l'état liquide possède les valeurs suivantes :

A 0°	= 0,7364	G.-Lussac.
10°	= 0,7290	id.
12°,5	= 0,7250	id.
15°	= 0,7200	id.
17°.5	= 0,7185	Hager.
20°	= 0,7150	G.-Lussac.
24°	= 0,7110	id.
35°	= 0,6970	id.
99°,8	= 0,6091	Mendelejeff.

Son coefficient de dilatation est, on le voit, considérable. Il a été déterminé par I. Pierre et par Muncke.

Isidore Pierre l'exprime par la formule suivante où, le volume étant égal à 1, devient $1+\Delta$ à la température x :

$$1+\Delta = 1 + 0{,}0015132447950619x + 0{,}000002359182881x^2 + 0{,}0000000040051 24x^3$$

Munck a donné une autre formule, dans laquelle Δv exprime l'accroissement de l'unité de volume pour la température x :

$$\Delta_v = 0{,}00150268447x + 000002255214x^2 + 0{,}00000015783x^3 + 0{,}0000000041466x^4$$

l'étude des minima donne pour la température du maximum de densité—36°.

L'éther sous la pression de 760 millimètres bout à 34°97 (Regnault), à 35°6 (G.-Lussac, I. Pierre).

Sa densité de vapeur est de 2,565=2 vol.

Sa tension de vapeur a été mesurée en millimètres de mercure par Regnault entre —20° et +120°, et en atmosphère par G.-Lussac de son point d'ébullition à +120°. Voici le tableau de ces valeurs :

Températures	Tensions en millim.	Tensions en atmosph.	Températures	Tensions en millim.	Tensions en atmosph.
— 20°	67,49		+ 30°	1271,12	1,68
— 10°	113,35	»	60°	1728,52	2,27
0°	183,34	»	70°	2307,81	3,03
+ 10°	286,40	»	80°	3024,41	3,98
20°	433,26	»	90°	3898,05	5,13
30°	636,33	»	100°	4950,81	6,51
35°,6	760,00	»	110°	6208,57	8,17
40°	909,59	1,25	120°	7702,20	10,13

L'éther parfaitement pur peut être refroidi jusqu'à —99°-100° (Thénard, Mitschel, Franchimont) sans se congeler; les cristaux observés par Lovitz, puis ceux obtenus par Fourcroy et Vauquelin à —35°R. (— 43°-44°C) étaient probablement de la glace ou un hydrate; leur éther n'ayant pas été rectifié sur du sodium renfermait sans doute des traces d'eau.

A la température de 17° l'eau dissout 1/12 de son poids d'éther, et l'éther 1/35 de son poids d'eau; à 12°, d'après Napier, ces proportions seraient trop élevées, l'eau dissoudrait 1/10 de son volume d'éther et l'éther 1/50 seulement de son volume d'eau; la solution aqueuse saturée à 12° offre une densité de 0,983.

L'alcool se mélange à l'éther en toutes proportions; il favorise considérablement sa solubilité dans l'eau, et lorsque l'alcool est en forte proportion le mélange ne précipite plus par l'eau. Les solutions alcooliques d'éther offrent les densités suivantes à la température de 12° :

Alcool %	Densité	Alcool %	Densité
0	0,729	60	0,779
10	0,737	70	0,786
30	0,756	90	0,801
40	0,765	100	0,809

à ces valeurs correspond la formule d'interpolation suivante :

$$D = 0,729 + 0,000966p - 0,00000222p^2$$

dans laquelle p représente le poids de l'alcool que renferment 100 parties du mélange. (Schiff.)

Pour déceler des traces d'alcool dans l'éther, on y introduit de l'acétate de rosaniline en poudre qui ne doit pas le rougir, ou de la potasse fondue qui au bout de 24 heures ne doit pas le jaunir, s'il est exempt d'alcool; pour déceler des traces d'eau, on y plonge un papier imprégné de chlorure de cobalt anhydre qui ne doit pas changer de couleur, ou bien on l'agite avec son volume de sulfure de carbone et la solution doit rester limpide, dans le cas où l'éther est anhydre. (Bœttger.)

Dans les habitudes du commerce on évalue la pureté de l'éther par la densité; mais cette détermination ne présente aucune rigueur, attendu que les instruments employés sont gradués d'après des bases toutes conventionnelles, et que de plus on ne tient pas compte de la température. L'emploi d'un densimètre est aussi insuffisant, car l'éther commercial renferme non seulement de l'eau, mais encore de l'alcool dont la présence est nécessaire pour dissoudre certains corps.

Regnault et Adrian ont imaginé une méthode éthérométrique d'une application facile : ils simplifient la nature de ce produit complexe et l'amènent à n'être plus qu'une mélange d'alcool à 98 % et d'éther, en l'agitant pendant 25 à 30 minutes avec du carbonate de potasse fondu qui déshydrate complètement l'éther et amène l'alcool hydraté à marquer 98°C. Il suffit de prendre la densité de l'éther avant et après la déshydratation, les deux expériences étant faites à la température de 15°, et de se reporter aux tables dressées par ces auteurs, pour trouver immédiatement les proportions d'éther pur, d'alcool et d'eau contenues dans un éther quelconque [1].

L'éther est un des dissolvants les plus employés en chimie et en pharmacie; il est surtout d'un usage précieux dans l'analyse immédiate et dans la séparation des corps organiques.

Il dissout en petite quantité le soufre $\left(\frac{1}{80}\right)$, le phosphore $\left(\frac{1}{37}\right)$; il dissout en abondance le brome, l'iode, les chlorures ferrique [2], aurique [3], mercurique, platinique, le nitrosulfure de fer, l'azotate acide de mercure [4]; et même, agité

1. Voir pour ces tables : Regnault et Adrian, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. LXV, p. 206 (1864).
2. Cette solution constitue, d'après Trommsdorf, la fameuse teinture de Bestucheff, et d'après Klaproth, les gouttes d'or du général Lamotte dont la célèbre impératrice Catherine de Russie paya, dit-on, la recette 5000 roubles.
3. Cette propriété était mise à profit dès 1785 par Hellot pour séparer l'or du zinc.
4. Ether mercuriel de Cadet et Lassone.

avec des solutions aqueuses de ces corps, il les leur enlève en partie. Il dissout facilement et en grandes quantités les carbures, la plupart des alcalis organiques naturels, les matières grasses et résineuses. Certaines substances absolument insolubles dans l'éther anhydre sont au contraire très solubles dans l'éther additionné d'eau (acide gallique, tannique) ou d'alcool (fulmicoton, certaines variétés de celluloïdes).

L'éther brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Sa vapeur est très inflammable et forme avec l'air des mélanges détonants d'une grande violence; elle est plus dense encore que l'acide carbonique et, se répandant pour ainsi dire comme lui à la surface du sol, elle peut aller causer fort loin des accidents redoutables; aussi faut-il éviter de manier ce liquide dans le voisinage des corps en ignition.

Les vapeurs d'éther jouissent de propriétés anesthésiques qui ont été utilisées avant celles du chloroforme, seul employé aujourd'hui pour cet usage. La première anesthésie par l'éther a été pratiquée par Jackson, médecin américain, en 1846.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Chaleur. — La vapeur d'éther commence à se décomposer vers 500°; à cette température il se forme de l'aldéhyde éthylique, de l'aldéhyde propionique (Schützemberger), de l'oxyde de carbone et de l'eau; au rouge vif, le mélange gazeux renferme de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'acétylène, de l'éthylène, du formène, du carbone.

Hydrogène. — L'hydrogène naissant, fourni par la décomposition de l'acide iodhydrique à 280°, change l'éther en hydrure d'éthylène :

$$C^8H^{10}O^2 + 2H^2 = 2C^4H^6 + H^2O^2.$$

Oxygène. — La vapeur d'éther mélangée avec dix fois son volume d'oxygène détone violemment quand on l'enflamme ou quand on y fait passer l'étincelle électrique; il y a formation d'eau et d'acide carbonique (Boullay) :

$$C^8H^{10}O^2 + 12O^2 = 4C^2O^4 + 5H^2O^2.$$

Avec 2 volumes d'oxygène seulement, la combustion est incomplète, et il se forme principalement de l'acétylène et de l'eau (Berthelot) :

$$C^8H^{10}O^2 + 2O^2 = 2C^4H^2 + 3H^2O^2.$$

Un courant prolongé d'air ou d'oxygène n'agit que fort lentement sur l'éther : il se forme des traces d'aldéhyde, d'acide acétique, d'éther acétique; cette oxydation est favorisée par la présence d'un peu de potasse qui élimine un des produits de la réaction à mesure qu'il se forme; elle est très rapide quand un mélange d'air ou d'oxygène et de vapeur d'éther rencontre la mousse de platine ou un fil de platine chauffé; l'expérience de la lampe sans flamme se réalise plus facilement avec l'éther qu'avec l'alcool; elle donne naissance aux mêmes produits. Par un phénomène analogue à celui que présente l'essence de téré-

benthine, l'éther ayant subi un commencement d'oxydation jouit aussi de la propriété de céder à d'autres corps l'oxygène qu'il a fixé et de servir d'intermédiaire dans certaines oxydations.

L'ozone s'unit directement à froid à l'éther. Schœnbein avait observé que le composé ainsi formé se décomposait en l'agitant avec de l'eau et qu'il se formait de l'eau oxygénée. Berthelot a repris l'étude de ce phénomène. En dirigeant pendant plusienrs heures à travers l'éther anhydre un courant lent d'oxygène sec et fortement ozoné, celui-ci est absorbé, et quand tout l'éther a disparu par évaporation, il reste un liquide dense, sirupeux à la température ordinaire, visqueux à — 40°, et qui, chauffé doucement distille en partie mais finit par se décomposer avec une explosion subite et très violente; agité avec l'eau il se décompose en alcool et eau oxygénée. En dosant dans cette solution l'alcool et l'oxygène actif, Berthelot lui a donné la formule $C^{16}H^{20}O^6$ qui est celle, ou d'un sesquioxyde d'éthyle $2[(C^4H^5)^2(O)^3]$, ou d'un oxyde d'éther $2C^8H^{10}O^2 + O^2$; sa décomposition par l'eau s'exprimerait ainsi : $C^{16}H^{20}O^6 + 3H^2O^2 = 4C^4H^6O^2 + 2HO^2$.

Les sources d'oxygène naissant, les oxydations violentes telles que l'action de l'acide azotique froid ou chaud, donnent naissance aux mêmes produits que ceux que l'on obtient avec l'alcool : aldéhyde, acide acétique, éther acétique, acide oxalique, acide carbonique et eau, etc., suivant les conditions de l'expérience.

Chlore. — L'éther versé goutte à goutte dans un flacon rempli de chlore s'enflamme avec explosion; il y a formation d'eau et d'acide chlorhydrique et dépôt de charbon. Le chlore humide employé avec ménagement donne des produits d'oxydation simple et des produits d'oxydation chlorés : aldéhyde et aldéhydes chlorées, acide acétique et acides chloracétiques. Le chlore sec, à l'abri de la lumière, donne à froid $C^8H^9ClO^2$, $C^8H^8Cl^2O^2$; de 30° à 90° : $C^8H^6Cl^4O^2$; et enfin à chaud et à la lumière directe $C^8Cl^{10}O^2$. Ces produits, ainsi que leurs isomères seront, en raison de leur importance, traités à part.

Brome. — En versant peu à peu 2 parties de brome dans 1 partie d'éther refroidi à 0°, on obtient un mélange qui, au bout de quelques instants, se trouble puis se sépare en deux couches. La couche inférieure est recueillie et plongée dans un mélange de glace et de sel où elle ne tarde pas à se concréter en une masse cristalline que l'on comprime fortement entre des doubles de papier buvard tout en la maintenant fortement refroidie; on obtient ainsi un corps cristallin, rouge clair, ressemblant à de l'acide chromique. Il a pour formule $C^8H^{10}O^2.Br^3$; il fond vers 22°; la moindre trace d'eau ou d'éther le maintient à l'état liquide; l'eau le décompose en éther et brome, les alcalis en éther, bromure et bromate; chauffé vers 90°, il donne de l'acide bromhydrique et du bromure d'éthyle; vers 160°, il donne en plus du bromal et une huile bouillant à 175°, ayant pour formule brute $C^8H^5Br^3O^4$, et qui paraît être une combinaison de bromal et d'aldéhyde $C^4H^4O^2 + C^4HBr^3O^2$ (Schützemberger). Le brome ne donne de dérivés de substitution qu'en employant des méthodes indirectes (voir plus bas).

Métaux. — Les métaux alcalins n'attaquent pas l'éther. La vapeur d'éther, chauffée vers 250°-300° sur de la poudre de zinc donne les produits de sa destruction pyrogénée accompagnés d'hydrogène (Jahn).

Eau. — D'après Tanret, lorsque l'éther s'évapore à la surface d'un corps poreux exposé à l'air humide, il se forme un hydrate fusible à — 3°,5, qui aurait pour formule $C^8H^{10}O^2 + 2H^2O^2$.

Alcalis. — Les alcalis anhydres ou hydratés sont sans action sur l'éther même à 100°; à 250°, les alcalis hydratés agissent sur lui comme sur toutes les matières organiques, en l'oxydant avec formation d'acétates alcalins comme cela a lieu pour l'alcool.

Acides. — Mélangé avec l'anhydride sulfurique, l'éther donne l'éther sulfurique neutre (Wetterill). L'acide sulfurique concentré l'absorbe en grande quantité et le restitue intact lorsqu'on l'étend d'eau; quand on chauffe un pareil mélange il se forme de l'acide sulfovinique (Magnus-Sérullas); d'après Liès-Bodard et Jacquemin, il ne s'en formerait pas plus quand on le chauffe que quand on l'étend d'eau, et le phénomène se passerait comme dans le cas de l'éther méthylique. L'acide chlorosulfurique réagit vivement en produisant du sulfate neutre d'éthyle (Baumstarck).

L'éther, saturé d'acide chlorhydrique, d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique gazeux, puis chauffé en vase clos à 200°, donne à la distillation de l'eau et l'éther de l'hydracide correspondant (A. Reynoso). L'acide iodhydrique sec et refroidi à 0° produit le même dédoublement à basse température (Silva). Les acides organiques agissent de même, mais avec beaucoup plus de difficulté; ainsi l'acide acétique à 300° donne de l'éther acétique, l'acide butyrique à 170° de l'éther butyrique (Berthelot).

Lorsqu'on agite une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (à 38,52 p. 100 d'HCl) avec son volume d'éther, le mélange s'échauffe, se contracte et acquiert la consistance d'une huile fluide, transparente, fumant à l'air. La solubilité de l'éther dans l'acide chlorhydrique est en raison directe de la concentration de l'acide, et en raison inverse de la température.

Ainsi, 100 volumes d'acide à 38,52 p. 100 d'HCl dissolvent :

à — 16°	185,0	vol. d'éther	à + 21°	157,5	vol. d'éther
0°	177,5	—	27°	150,0	—
+ 8°	172,5	—	32°	142,5	—
10°	167,0	—	38°	135,0	—
16°	162,5	—			

Ces solutions abandonnent par la distillation tout leur éther (Napier). S'agit-il ici d'une simple solution ou d'une combinaison analogue à celle que Friedel a découverte entre l'éther méthylique et l'acide chlorhydrique? ces faits ne sont pas suffisants pour résoudre la question en faveur de cette dernière hypothèse.

L'éther chauffé en tubes scellés avec de l'eau et des traces d'acide sulfurique, entre 150 et 180°, fournit de l'acide sulfovinique; mais comme l'eau décompose

une partie de celui-ci en alcool et en acide, et que l'autre partie tend à former de l'éther avec l'alcool mis en liberté, il s'établit un certain équilibre qui change avec les conditions de température et les quantités d'eau (Erlenmeyer).

La quantité d'éther décomposé est d'ailleurs très faible.

Action des sels. — L'éther forme avec un grand nombre de chlorures, de bromures et d'iodures, des combinaisons cristallisées (voir produits d'addition).

Certains sels, tels que le sulfate de cuivre anhydre, le chlorure de calcium fondu, déterminent à la longue une production d'alcool qu'on a pu constater au bout de six mois (Lieben). Chauffé en vase clos avec l'iodhydrate d'ammoniaque, il donne naissance aux iodures des bases éthyliques (Berthelot). Il se combine au perchlorure de phosphore; cette combinaison (voir plus bas) est détruite par l'eau avec formation d'acide éthylphosphorique (Landshoff et Liebermann).

Quand on chauffe à l'ébullition l'éther avec de l'iode et de l'aluminium, il se dégage de l'iodure d'éthyle, et il reste une poudre brune, amorphe, instable, qui a été considérée comme un iodéthylate d'aluminium $C^4H^5(Al^2I^5)O^2$ (Gladstone et Tribe), bien qu'elle ne jouisse pas de propriétés nettement définies.

Usages. — Les usages de l'éther sont très nombreux; il sert principalement en médecine comme anesthésique, en pharmacie et en chimie pour l'analyse immédiate et la purification de certains corps, et enfin dans une foule d'industries pour l'extraction des parfums, des matières grasses et résineuses, des alcaloïdes, etc.

Dérivés chlorés de substitution.

On les obtient : soit directement, par l'action du chlore sur l'éther; soit indirectement, en faisant réagir ou l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool et d'aldéhyde, ou le perchlorure de phosphore sur une aldéhyde chlorée.

A part le premier terme de substitution, l'éther monochloré $C^8H^9ClO^2$, les corps obtenus par ces deux méthodes ne sont qu'isomériques. Il règne d'ailleurs, non seulement sur leur constitution, mais encore sur leurs propriétés beaucoup d'incertitude; ceci n'a rien qui doive surprendre quand on songe au grand nombre d'isomères possibles (77) et à la facilité avec laquelle l'aldéhyde, un des produits de leurs dédoublements, se polymérise en changeant de propriétés.

I. *Éther monochloré*, $C^4H^5Cl(C^4H^6O^2)$.

1. On fait passer un courant de chlore sec et bien refroidi dans de l'éther également refroidi par un mélange de glace et de sel; lorsque le chlore n'est plus absorbé, on sature l'acide chlorhydrique par du marbre en poudre, et on distille en recueillant ce qui passe de 98° à 100° (Jacobsen).

2. On mélange 1 volume d'aldéhyde avec 2 volumes d'alcool absolu; on place dans un mélange réfrigérant le vase renfermant le liquide, et l'on y fait passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique; le liquide se partage en

deux couches, la couche supérieure est distillée sur du marbre en poudre, on recueille ce qui passe de 98° à 100° (Wurtz et Frappoli) :

$$C^4H^4O^2 + C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^3Cl(C^4H^6O^2) + H^2O^2.$$

C'est un liquide bouillant à 98°. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et en un mélange qui, par la distillation, se scinde en alcool et en polymères de l'aldéhyde. L'acide sulfurique le dédouble en acide chlorhydrique concentré aldéhyde et acide sulfovinique (Jacobsen). L'alcoolate de sodium donne naissance à du chlorure de sodium et à de l'acétal (Wurtz et Frappoli).

Les deux dérivés obtenus par le chlore ou par la méthode de Wurtz et Frappoli sont identiques (Jacobsen).

1 *bis*. *Éther monochloré*, $C^8H^9ClO^2$ (de Henry).

On l'obtient à l'aide de l'éther monoiodé. On traite celui-ci soit par le chlore, soit par le perchlorure d'antimoine, soit mieux encore par le chlorure d'iode dissous dans l'eau.

L'éther monochloré est un corps très stable et tout à fait analogue à l'éther monobromé; la lumière et l'eau sont sans action sur lui. Il bout à 107°-108° sous la pression ordinaire; sa densité à 0° est de 1,057. Il est insoluble dans l'eau (Henry).

II. *Éther bichloré*, $C^4H^2Cl^2(C^4H^6O^2)$.

Il a été entrevu par Malaguti et décrit par d'Arcet fils sous le nom de chloroéthéral.

On le prépare directement par l'action du chlore sec et refroidi sur l'éther, bien refroidi lui-même dans un mélange de glace et de sel; quand l'action paraît s'arrêter on enlève le mélange réfrigérant et on laisse remonter la température à 20° environ, tout en laissant passer le chlore; alors on sature l'acide chlorhydrique par du carbonate de chaux et l'on sépare au moyen de la distillation un peu d'éther tétrachloré qui se forme simultanément (Lieben).

Il bout à 145°; sa densité à 23° est de 1,174. Il est isomère avec l'oxychlorure d'éthylidène. Chauffé en tubes scellés avec de l'eau à 115-120°, il se décompose en acide chlorhydrique et en un corps ayant pour formule brute $C^8H^9ClO^4$, lequel se scinde à son tour, si l'on augmente la proportion d'eau, et si l'on prolonge l'action de la température, en acide chlorhydrique, alcool, aldéhyde glycolique et aldéhyde monochloré (Bauer) :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + H^2O^2 = C^8H^9ClO^4 + HCl$$
$$3(C^8H^9ClO^4) + H^2O^2 = HCl + 3C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 + 2C^4H^3ClO^2.$$

La potasse en solution aqueuse concentrée lui enlève un équivalent de chlore et laisse un corps oxydé ayant pour formule brute $C^8H^9ClO^4$ engendré par la réaction :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + KHO^2 = KCl + C^8H^9ClO^4;$$

la distillation scinde ce nouveau corps en deux isomères α et β; il se forme dans cette réaction comme produits secondaires de l'acide glycolique et des polymères de l'aldéhyde.

Le premier isomère (α) $C^8H^9ClO^4$ bout à 93°-95°; Jacobsen le considère comme un alcoolate d'aldéhyde chloré $C^4H^3ClO^2.C^4H^6O^2$; quand on le chauffe il se sépare de l'eau et il se forme un produit de polymérisation $C^{16}H^{16}Cl^2O^6$ bouillant à 163-165° et se décomposant, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, en aldéhyde chloré et en alcool (à l'état d'acide sulfovinique).

$$2C^8H^9ClO^4 = C^{16}H^{16}Cl^2O^6 + H^2O^2$$
$$C^{16}H^{16}Cl^2O^6 + 2S^2H^2O^8 = 2C^4H^3ClO^2 + 2[C^4H^4(S^2H^2O^8)] + H^2O^2.$$

Le deuxième isomère (β) $C^8H^9ClO^4$ bout à 151°-155°; il ne se polymérise pas sous l'influence de la chaleur; l'acide sulfurique le décompose en acide chlorhydrique, aldéhyde glycolique et alcool (à l'état d'acide sulfovinique)

$$C^8H^9ClO^4 + S^2H^2O^8 = HCl + C^4H^4O^4 + C^4H^4(S^2H^2O^8)$$

(Jacobsen).

L'acide sulfurique concentré décompose l'éther bichloré en acide chlorhydrique, acide sulfovinique et aldéhyde monochloré

$$C^8H^8Cl^2O^2 + S^2H^2O^8 = HCl + C^4H^4(S^2H^2O^8) + C^4H^3ClO^2.$$

Le perchlorure, ainsi que le tribromure de phosphore, réagit vivement sur l'éther bichloré, mais l'étude des produits qui en résultent est pleine de faits contradictoires.

La potasse en solution alcoolique concentrée, ou mieux l'alcoolate de potassium, enlève à l'éther bichloré un équivalent de chlore et le remplace par le groupement $C^4H^5O^2$ (oxéthyle) :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + C^4H^5KO^2 = C^8H^8Cl(C^4H^5O^2)O^2 + KCl;$$

le corps ainsi obtenu est le monochloracétal bouillant à 159° (Lieben).

On peut même l'obtenir plus simplement en faisant bouillir l'éther bichloré avec le double de son poids d'alcool absolu, au réfrigérant ascendant; on précipite le liquide par l'eau, on purifie l'huile qui se sépare par distillation fractionnée (Paterno et Mazzara) :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^8Cl(C^4H^5O^2)O^2 + HCl.$$

Un excès d'alcoolate de potassium chauffé en tubes scellés à 140°-150° avec le monochloracétal enlève le deuxième équivalent de chlore et le remplace par une deuxième molécule d'oxéthyle (Lieben) :

$$C^8H^8Cl(C^4H^5O^2)O^2 + C^4H^5KO^2 = C^8H^8(C^4H^5O^2)^2O^2 + KCl.$$

Ce nouveau corps bout à 168° : c'est l'éther dioxéthylé ou éthylglycolacétal : $C^8H^8(C^4H^5O^2)^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)(C^{12}H^{14}O^4)$.

Le zinc-méthyle et le zinc-éthyle lui enlèvent également 1 et 2 équivalents de chlore qu'ils remplacent par 1 ou 2 groupes méthyle ou éthyle. On fait agir l'éther bichloré sur ces corps dissous dans l'éther et refroidis au moins à — 15° par un mélange de glace et de sel (Lieben).

Avec le zinc-méthyle on obtient un corps $C^8H^8Cl(C^2H^3)O^2$, bouillant à 117°-118° ; D = 0,9842 à 0° :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + C^2H^3Zn = ZnCl + C^8H^8Cl(C^2H^3)O^2.$$

Avec le zinc-éthyle on a obtenu deux dérivés.

1. Le premier dérivé éthylé bout à 157° ; sa densité à 0° est 0,9735 ; il est insoluble dans l'eau, miscible à l'éther et à l'alcool en toutes proportions, il prend naissance comme le dérivé méthylé :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + C^4H^5Zn = ZnCl + C^8H^8Cl(C^4H^5)O^2$$

en le chauffant à 140° pendant 2 ou 3 jours en tubes scellés, avec 8 p. d'acide iodhydrique saturé (D = 1,9 à 2) ; il se forme de l'acide chlorhydrique, du chlorure et de l'iodure d'éthyle qu'on chasse par la distillation, et il reste un liquide bouillant à 119°-120° et qui est isomérique avec l'iodure de butyle. On change cet iodure, au moyen de l'acétate d'argent arrosé d'acide acétique cristallisable, en un acétate bouillant à 111°, lequel, saponifié, donne un alcool butylique secondaire présentant tous les caractères de l'éthylméthylcarbinol.

2. En répétant dans les mêmes conditions l'action du zinc-éthyle sur le premier produit de substitution éthylé, on enlève le reste du chlore et l'on obtient un dérivé diéthylé $C^8H^8(C^4H^5)^2O^2$ qui est isomérique avec l'éther butylique

$$C^8H^8Cl\,(C^4H^5)O^2 + C^4H^5Zn = ZnCl + C^8H^8(C^4H^5)^2O^2.$$

(Lieben).

Il *bis*. *Éther bichloré isomérique*, $C^4H^5Cl(C^4H^3ClO^2)$.

On le prépare par la méthode de Wurtz et Frappoli en faisant passer rapidement un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'aldéhyde refroidi à 0° ; il se sépare de l'eau ; le liquide surnageant est distillé dans le vide.

$$2C^4H^4O^2 + 2HCl = C^8H^8Cl^2O^2 + H^2O^2.$$

Il bout à 116°-117° ; c'est l'ancien oxychlorure d'éthylène.

Lieben admet, pour expliquer cette isomérie, que dans les éthers chlorés obtenus par voie indirecte, le chlore est réparti dans les deux molécules alcooliques qui concourent à former l'éther ; tandis que dans les éthers chlorés obtenus directement par l'action du chlore sur l'éther, le chlore chasse successivement tous les atomes d'hydrogène d'une même molécule avant de s'attaquer à la seconde.

Éther trichloré, $C^8H^7Cl^3O^2$.

L'éther trichloré n'a pu jusqu'à présent être isolé des produits qui résultent de l'action du chlore sur l'éther. Cependant, en traitant les résidus de la distillation de l'éther bichloré qui bouillent au-dessus de 155° par l'alcoolate de sodium, Jacoben a obtenu de l'acétal bichloré et du chlorure de sodium, formés probablement suivant l'équation :

$$\underbrace{C^8H^7Cl^3O^2}_{\text{Éther trichloré.}} + \underbrace{C^4H^5NaO^2}_{\text{Alcoolate de sodium.}} = \underbrace{C^{12}H^{12}Cl^2O^4}_{\text{Acétal bichloré.}} + NaCl.$$

Il a été obtenu indirectement de deux façons : ces deux dérivés paraissent isomériques.

1. On traite par la potasse en solution alcoolique l'éther tétrachloré de Henry :

$$C^8H^6Cl^4O^2 + KHO^2 = C^8H^7Cl^3O^2 + KCl.$$

2. On a obtenu directement l'éther isomérique en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acétal bichloré; il se forme en même temps de l'éther chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore. Il bout à 167°-168° :

$$C^{12}H^{12}Cl^2O^4 + PCl^5 = PCl^3O^2 + C^4H^4(HCl) + C^8H^7Cl^3O^2.$$

(Krey[1].)

Éther tétrachlore, $C^8H^6Cl^4O^2$.

1. Le premier isomère $C^4Cl^4(C^4H^6O^2)$ a été préparé par Malaguti qui l'appelait éther bichloré et lui donnait la formule dédoublée $C^4H^3Cl^2O$.

On fait passer pendant longtemps, dans l'éther sec, un courant de chlore sec et refroidi; on a soin de faire plonger le vase où s'effectue la réaction dans une eau qu'on renouvelle de façon à maintenir la température à 30° environ; quand l'action paraît épuisée on chauffe à 90° pendant quelques instants sans arrêter le courant afin de la terminer. On doit opérer à l'abri des rayons solaires directs. Le liquide jaune ainsi obtenu est lavé à l'eau jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide, et enfin desséché dans le vide au-dessus d'un vase renfermant de la chaux vive.

C'est un liquide de couleur ambrée, fumant à l'air; il possède une odeur de fenouil; sa densité est de 1,5008; il se décompose avant de bouillir (Malaguti).

La potasse alcoolique le décompose en chlorure et acétate de potassium :

$$C^8H^6Cl^4O^2 + 6KHO^2 = 2C^4H^3KO^4 + 4KCl + 3H^2O^2.$$

L'hydrogène sulfuré réagit sur lui dans des conditions mal définies. La réaction est accompagnée d'une élévation de température et il distille, avec de l'acide chlorhydrique, un liquide qui se partage en deux couches. La couche huileuse, insoluble dans l'eau, est isolée; au bout de quelques jours elle finit par se prendre en un magma cristallin qu'on exprime et qu'on épuise par l'alcool bouillant; celui-ci laisse déposer par refroidissement de longues aiguilles prismatiques fusibles à 120°-123° ayant pour composition $C^8H^6S^4O^2$; ce corps a été nommé par Malaguti éther sulfuré $(C^4S^4)(C^4H^6O^2)$, et par Gerhardt oxyde de sulfacétyle $\left(\begin{matrix}C^4H^3S^2\\C^4H^3S^2\end{matrix} > O^2\right)$. Les eaux mères alcooliques d'où ce corps s'est déposé, étant évaporées, laissent déposer des paillettes cristallines, grasses au toucher, fusibles à 70°-72°, et possédant la composition $C^8H^6Cl^2S^2O^2$; c'est l'éther chlorosulfuré $(C^4S^2Cl^2)(C^4H^6O^2)$ de Maluguti ou oxyde de sulfochloracétyle $\begin{matrix}C^4H^3SCl\\C^4H^3SCl\end{matrix} > O^2$ de Gerhardt.

La séparation de ces deux composés est fort difficile en pratique (Malaguti).

1. *Jahresbericht für Chemie*, 1876, p. 475.

2. Le second isomère $C^4H^2Cl^2(C^4H^4Cl^2O^2)$ se sépare en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'alcoolate de chloral, c'est-à-dire en fixant le chlore sur un aldéhyde :

$$C^4H^6O^2.C^4HCl^3O^2 + PCl^5 = C^8H^6Cl^4O^2 + PCl^3O^2 + HCl + H^2O^2.$$

L'huile ainsi obtenue est lavée avec une solution de carbonate de soude, séchée dans le vide, puis rectifiée. Ce dérivé bout à 188°-189° sous la pression de 760 millimètres; sa densité est de 1,4779 à 0° et de 1,4182 à 15° (Henry).

On le prépare encore en fixant le chlore sur l'éther monochloré en présence d'un peu d'iode; on fait digérer le produit sur un peu de perchlorure de phosphore; on le rectifie ensuite.

C'est un liquide incolore, bouillant à 183°-188°; densité à 0° = 1,426 (Wurtz et Vogt).

Traité par la potasse alcoolique peu concentrée (au $^1/_{10}$), l'éther tétrachloré perd les éléments d'un équivalent d'acide chlorhydrique, pour donner le corps $C^8H^5Cl^3O^2$, appelé éther éthylvinylique trichloré :

$$C^8H^6Cl^4O^2 + KHO^2 = C^8H^5Cl^3O^2 + KCl + H^2O^2.$$

C'est un corps bouillant à 155°, dont la densité est égale à 1,3725 et qui s'unit directement au brome en donnant naissance au corps $C^8H^5Cl^3Br^2O^2$; ce dernier, qui peut être considéré comme l'éther dibromé et trichloré, est un solide cristallin, fusible à 17° et bouillant à 135°, sous la pression de 40 millimètres (Paterno).

Traité par la potasse alcoolique très concentrée, l'éther tétrachloré se transforme en acétal trichloré :

$$C^8H^6Cl^4O^2 + KHO^2 + C^4H^6O^2 = C^{12}H^{11}Cl^3O^4 + H^2O^2 + KCl;$$

la même réaction s'effectue en le faisant simplement bouillir avec de l'alcool absolu au réfrigérant ascendant; l'acide chlorhydrique réagissant sur un excès d'alcool, il se forme en outre du chlorure d'éthyle :

$$C^8H^6Cl^4O^2 + 2C^4H^6O^2 = C^{12}H^{11}Cl^3O^4 + C^4H^4(HCl) + H^2O^2$$

(Wurtz et Vogt).

Lieben avait déjà employé la première de ces réactions, Paterno et Mazzara la seconde, pour transformer l'éther bichloré en acétal monochloré.

L'acide sulfurique concentré dédouble l'éther tétrachloré en acide chlorhydrique, choral et alcool (à l'état d'acide sulfovinique) :

$$C^8H^6Cl^4O^2 + S^2H^2O^8 = C^4HCl^3O^2 + C^4H^4(S^2H^2O^8) + HCl;$$

l'eau à 100° en vases clos opère un dédoublement analogue :

$$C^8H^6Cl^4O^2 + H^2O^2 = C^4HCl^3O^2 + C^4H^4(H^2O^2) + HCl$$

(Wurtz et Vogt).

Wurtz et Vogt considèrent comme identiques les éthers tétrachlorés obtenus par eux, par Henry et par Malaguti.

Éther pentachloré, $C^8H^5Cl^5O^2$.

Il prend naissance dnas l'action du perchlorure de phosphore sur la combinaison obtenue par Henry entre le chloral et la chlorhydrine du glycol.

$$C^4HCl^3O^2 + C^4H^4(HCl)(H^2O^2) = C^8H^6Cl^4O^4$$
$$C^8H^6Cl^4O^4 + PCl^5 = C^8H^5Cl^5O^2 + PCl^3 + H^2O^2 + HCl.$$

Il bout à 235°; densité = 1,577; densité de vapeur = 8,30.

Rusch a décrit un éther pentachloré obtenu en soumetant l'éther éthylvinylique trichloré à l'action du chlore; ses propriétés sont trop incertaines (il bout entre 190° et 210° en se décomposant) pour admettre son existence.

Éther hexachloré, $C^8H^4Cl^6O^2$.

Il se forme dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde bichloré saturé d'acide chlorhydrique.

Il bout à 250°, mais en se décomposant partiellement (Paterno et Pisati).

Éther octochloré, $C^8H^2Cl^8O^2$.

Il a été obtenu en faisant passer un courant prolongé de chlore dans l'aldéhyde saturé d'acide chlorhydrique et exposé au soleil.

Cristaux sublimables (Roth[1]). Son existence paraît douteuse.

Éther perchloré, $C^8Cl^{10}O^2$. (Syn. : chlorure de chloroxéthose).

Il a été découvert et étudié par Regnault.

On fait passer un courant de chlore parfaitement sec dans l'éther également bien desséché : le vase où s'effectue la réaction est exposé au soleil et plongé dans de l'eau à la température ordinaire, qu'on laisse s'échauffer; si l'on refroidissait par trop au commencement, il se formerait, l'éther chlorhydrique ne pouvant se dégager, des produits aldéhydiques de substitution et notamment du sesquichlorure de carbone. Lorsqu'on commence à apercevoir la formation de cristaux, on arrête l'opération; par refroidissement il se produit une cristallisation abondante; la partie liquide, traitée de nouveau par le chlore, donne rapidement de nouveaux cristaux. On purifie ce corps en l'exprimant dans du papier buvard et en le faisant dissoudre dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par refroidissement (Regnault).

L'éther perchloré possède l'apparence du sesquichlorure de carbone; il fond à 69° (Regnault). Il cristallise en octaèdres à base rectangle dont la forme se rapproche beaucoup de l'octaèdre régulier ; il est isomorphe avec le bromure de chloroxéthose; on peut d'ailleurs le considérer lui-même comme du chlorure de chloroxéthose.

	Chlorure de chloroxéthose ou éther perchloré.	Bromure de chloroxéthose
Angle des deux faces contiguës au sommet.	110°,38′	110°,50′
Angle des deux faces contiguës à la base. .	106°,44′	106°,49′

La densité des cristaux est de 1,9 à 14°,5 (Nicklès).

1. *Deutsche chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1017.

Une température de 300° dédouble en sesquichlorure de carbone et aldéhyde perchloré : $C^8Cl^{10}O^2 = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2$.

L'acide sulfurique l'attaque vers 240°; les vapeurs qui se dégagent, étant condensées dans l'eau, produisent une dissolution qui renferme les acides chlorhydrique, sulfurique et trichloracétique :

$$C^8Cl^{10}O^2 + S^2H^2O^8 + 3H^2O^2 = 4HCl + S^2H^2O^8 + 2C^4HCl^3O^4.$$

L'acide trichloracétique provient de la décomposition par l'eau de l'aldéhyde chloré formée très probablement dans cette réaction comme dans la décomposition par voie ignée :

$$C^4Cl^4O^2 + H^2O^2 = C^4HCl^3O^4 + HCl.$$

Le monosulfure de potassium en solution alcoolique lui enlève 4 équivalents de chlore et le transforme en un composé ayant pour formule $C^8Cl^6O^2$, que Malaguti a appelé chloroxéthose[1] :

$$C^8Cl^{10}O^2 + 4KS = C^8Cl^6O^2 + 4S + 4KCl.$$

Le soufre mis en liberté rend sa purification difficile. Voici les proportions qu'il faut employer pour en avoir le moins possible.

On chauffe ensemble 50 p. de monosulfure de potassium, 16 p. d'éther perchloré et 200 p. d'alcool à 95°; la réaction terminée, on décante le liquide et on l'étend d'eau; il se dépose une huile qui renferme de l'éther perchloré dont on ne pourrait la débarrasser; aussi faut-il lui faire subir une nouvelle opération semblable à la première, mais en employant moitié moins de sulfure et d'alcool; on la fait bouillir successivement avec de la lessive de potasse, de l'acide nitrique, de l'eau, pour enlever les produits sulfurés, et enfin on la sèche dans le vide et on la distille.

Le chloroxéthose est une huile incolore, limpide; il possède une saveur sucrée, une odeur de reine-des-prés, une densité de 1,654 à 21°; il bout à 210°. Il s'altère à l'air libre; les alcalis, l'acide azotique ordinaire ne l'attaquent pas; l'acide azotique fumant le détruit à chaud.

Exposé au soleil dans une atmosphère de chlore, il régénère l'éther perchloré ou chlorure de chloroxéthose :

$$C^8Cl^6O^2 + 2Cl^2 = C^8Cl^6O^2.2Cl^2 = C^8Cl^{10}O^2.$$

En remplaçant l'atmosphère de chlore par une atmosphère de brome, on obtient le bromure de chloroxéthose ou éther perchlorobromé $C^8Cl^6Br^4O^2$:

$$C^8Cl^6O^2 + 2Br^2 = C^8Cl^6O^2,2Br^2 = C^8Cl^6Br^4O^2.$$

Ce composé est incolore, inodore, il cristallise comme l'éther perchloré, avec lequel il est isomorphe ; sa densité est de 2,5 à 18° ; il fond à 96°.

La chaleur le décompose à 180° en brome et chloroxéthose (Malaguti).

1. Le chlorure de carbone C^4Cl^4 portait le nom de chloréthose ; à l'époque où l'on écrivait les formules de l'éther C^4H^5O, celle du chloréthose devenait C^4Cl^5O par substitution de O à Cl, d'où son nom.

Dérivés bromés de substitution.

On connaît un fort petit nombre de dérivés bromés, et encore l'existence de certains d'entre eux est-elle fort incertaine.

Éther monobromé, $C^8H^9BrO^2$.

Il résulte de l'action du brome employé en excès sur l'éther monoiodé.

C'est un liquide limpide, incolore, à odeur piquante; il ne s'altère pas à la lumière; sa densité à 0° est de 1,37. Il bout à 127°-128°, sous la pression de 755mm. Il est insoluble dans l'eau et inaltérable par elle (Henry).

Éther bibromé, $C^8H^8Br^2O^2$.

Il se forme par fixation de Br^2 sur l'éther éthylvinylique $C^8H^8O^2$.

C'est un liquide très instable. Il donne, avec l'alcoolate de sodium, l'acétal monobromé (Wislicenus)[1].

Éther tétrabromé, $C^8H^6Br^4O^2$.

On fait réagir le brome sur l'oxychlorure d'éthylidène à 100°, à la pression ordinaire :

$$2(C^4H^4ClO) + 2Br^2 = 2(C^4H^3ClBrO) + 2HBr.$$
$$2(C^4H^3ClBrO) + 2HBr = (C^8H^6Br^4O^2) + 2HCl.$$

Liquide sirupeux, fumant à l'air, décomposable par l'ébullition (?) (Kessel).

Éther octobromé, $C^8H^2Br^8O^2$.

On chauffe en tubes scellés, pendant trois jours, 1 partie d'oxychlorure d'éthylidène avec 16 parties de brome, d'abord à 100°, puis de 150° à 190°, enfin de 190° à 210°, en ayant soin d'ouvrir de temps en temps les tubes. On enlève l'acide bromhydrique au moyen d'un courant d'acide carbonique sec, enfin on distille.

La portion qui passe de 130° à 190° est soumise à plusieurs rectifications dans le vide. On finit par obtenir un liquide sirupeux, ayant la composition d'un éther octobromé $C^8H^2Br^8O^2$; ce corps est insoluble dans l'eau, mais se décompose lentement en sa présence; à la pression ordinaire, on ne peut le distiller sans décomposition; mais sous une pression de 450-470mm, il passe inaltéré vers 130° (Kessel).

Éther perbromé, $C^8Br^{10}O^2$.

Il n'a pas été isolé. Cependant, si l'on continue la distillation du produit brut de la réaction indiquée ci-dessus, on recueille : 1° de 190° à 240° un corps qui n'est autre que l'hydrure d'éthylène tétrabromé, identique avec celui que Bourgoing et Reboul ont obtenu en faisant réagir le brome et l'eau sur l'acide pyrotartrique; 2° de 240° à 280° un produit qu'on ne peut distiller à point fixe, même dans le vide, mais qui donne avec l'eau de l'acide tribromacétique;

1. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXCII, p. 111.

celui-ci aurait pu se former aux dépens d'un éther perbromé comme l'acide trichloracétique se forme aux dépens de l'éther perchloré, et en vertu du même mécanisme (Kessel).

$$C^8Br^{10}O^2 = C^4Br^6 + C^4Br^4O^2.$$
$$C^4Br^4O^2 + H^2O^2 = C^4HBr^3O^4 + HBr.$$

Dérivés iodés de substitution.

Éther monoiodé, $C^8H^9IO^2$.

On ne connaît jusqu'à présent que l'éther monoiodé $C^8H^9IO^2$, que l'on obtient seulement par des méthodes indirectes.

On le prépare en chauffant à 70°-75° l'alcool avec l'iodure d'éthylène (Baumstark), ou bien en faisant réagir l'iodure de phosphore sur la monoéthyline du glycol (Demole) : les produits obtenus par ces deux méthodes sont identiques (Henry).

L'éther monoiodé est liquide ; rectifié sur de l'argent en poudre, il est incolore et possède une odeur alliacée ; il est insoluble dans l'eau ; il bout à 154°-155°.

Traité par l'éthylate de sodium, il se transforme en diéthyline du glycol $C^4H^2(C^4H^6O^2)^2$ et en éthylène monoéthyloxylé $C^4H^3(C^4H^5O^2)$. Le brome et le chlore en chassent l'iode et le changent respectivement en éther monobromé et éther monochloré (Henry).

Composés d'addition.

L'éther forme avec un grand nombre de chlorures, bromures, iodures métalliques des combinaisons cristallines bien définies. On prépare les chlorures par différentes méthodes, mais les bromures et iodures se préparent tous par l'action du brome ou de l'iode sur le métal finement pulvérisé et mis en suspension dans l'éther.

Ces combinaisons sont peu solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool ; elles se dissocient lentement à l'air, rapidement dans le vide ; elles sont lentement décomposées par l'eau, rapidement par les alcalis ; l'hydrogène sulfuré décompose, en formant du sulfure de mercure, celles dont le métal est précipitable par ce gaz en solution acide.

Elles ont été étudiées par Nicklés, Kullmann, Lewy, Bedson, Williams, Liebermann, Landshoff.

Voici les mieux définies :

$3PCl^5 \cdot 2C^8H^{10}O^2$. — Se prépare par union directe des deux composants. Écailles solubles dans l'éther ; l'eau les décompose en acides phosphorique et éthylphosphorique, sans mise en liberté d'éther (Liebermann et Landshoff) [1].

1. *Deutsch. Chem, Gesell.*, t. XIII, p. 690.

$SbCl^5.C^8H^{10}O^2$. — On mélange les deux corps en refroidissant ; on purifie par cristallisation dans l'éther. Poudre cristalline grisâtre, fusible à 68°, décomposable rapidement à 70° (Williams).

$2SnCl^2.C^8H^{10}O^2$. — S'obtient de même (Kullmann) [1], (Lewy) [2]. Cette substance cristallise très nettement en tables rhomboïdales ; elle se volatilise sans décomposition.

$TlCl^3.C^8H^{10}O^2.HCl$ et $2TlBr^3.3C^8H^{10}O^2$. — On fait passer un courant de chlore ou de brome dans du protochlorure de thallium dissous dans l'éther anhydre, on distille l'excédent d'éther ; le résidu a la composition indiquée ci-dessus (Nicklès).

$2TiCl^2.C^8H^{10}O^2$. — Cristaux fusibles à 42°-45°, bouillant à 118°-120°. Il se décompose rapidement en $Ti^2Cl^3(C^4H^5O^2)$ (Bedson) [3].

$VdCl^3.2C^8H^{10}O^2$. — On fait digérer l'oxychlorure de vanadium avec l'éther anhydre à 70° en vase clos. Aiguilles cristallines fusibles à 20° (Bedson).

$BiBr^3.C^8H^{10}O^2.H^2O^2$. — Obtenu par l'action du brome sur le bismuth en présence d'éther, ou par celle de $BiBr^3$ sur l'éther anhydre à 100° en vase clos. Prismes rhomboïdaux très déliquescents (Nicklès).

$2SnBr^2.C^8H^{10}O^2$ — $SbBr^3.C^8H^{10}O^2$ et $3SbBr^3.2C^8H^{10}O^2$ — $AsBr^3.C^8H^{10}O^2$. — Obtenus par l'action du brome sur le métal pulvérisé en présence de l'éther. Ce sont des liquides fort peu stables ; ils n'ont d'ailleurs pas été obtenus dans un état de pureté parfaite (Nicklès).

$Al^2Br^3.C^8H^{10}O^2$. — Action du brome sur la limaille d'aluminium en présence d'éther (Nicklès).

Les combinaisons formées par l'éther et les bromures de cadmium, de zinc, de fer, de mercure, n'ont pas été obtenues pures ; quelques-unes même n'ont pas pu être isolées de leur solution.

$Al^2I^3.C^8H^{10}O^2$. — Action de l'iode sur la limaille d'aluminium en présence d'éther (Nicklès).

ETHER ÉTHYLPROPYLIQUE

Form. { Eq. : $C^4H^4(C^6H^8O^2)$ — $C^6H^6(C^4H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^3H^7.O$.

Syn. : *Oxyde de propyle et d'éthyle.*

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXIII, p. 106 et 192.
2. *Ann. de chimie et de physique* [3], t. XVI, p. 309.
3. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXX, p. 236.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

L'éther dérivé de l'alcool propylique normal se prépare au moyen de l'iodure d'éthyle et du propylate de sodium normal.

Il bout à 68°-70° (Chancel), à 63°-64° (Brühl).

On peut remplacer le propylate de sodium par l'alcool propylique additionné de potasse, mais on observe alors une formation secondaire de propylène.

L'éther dérivé de l'alcool isopropylique se prépare de même.

Il bout à 54°; sa densité est de 0,7447 à 0° (Markownikow); chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en alcools éthylique et isopropylique (Eltekow).

ÉTHER ÉTHYLBUTYLIQUE

Form. { Eq. : $C^4H^4(C^8H^{10}O^2)$ — $C^8H^8(C^4H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^4H^9.O$.

Syn. : *Oxyde de butyle et d'éthyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait réagir l'iodure d'éthyle sur le butylate de sodium à froid.

L'éther dérivé de l'alcool butylique normal bout à 91°,7. D = 0,7694 à 0° (Lieben et Rossi).

Celui qui dérive de l'alcool isobutylique bout à 78°-80°. D = 0,7507 à 15° (Wurtz).

ÉTHER ÉTHYLAMYLIQUE

Form. { Eq. : $C^4H^4(C^{10}H^{12}O^2)$ — $C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^5H^{11}.O$.

Syn. : *Oxyde d'éthyle et d'amyle.*

Ether éthylisoamylique (*de l'alcool amylique de fermentation*).

Préparation. — On fait réagir soit l'éther éthyliodhydrique sur l'amylate de sodium, soit l'éther amyliodhydrique sur l'éthylate de sodium (Williamson). On peut encore traiter par la potasse alcoolique l'éther amylchlorhydrique (Balard) ou amyliodhydrique (Guthrie).

Propriétés. — C'est un liquide possédant une odeur de sauge et bouillant à 112°-115°. Densité à 18° = 0,764. Densité de vapeur = 4,042.

Ether éthylamylique tertiaire (*de l'éthyldiméthylcarbinol*).

Syn. : *Éthylate d'amylène. — Éther éthylpentylique. — Éther du méthylisopropylcarbinol.*

On l'obtient, en traitant par la potasse alcoolique, le bromhydrate d'amylène.

Il bout à 102°-103°. L'acide bromhydrique à 100° le transforme en bromure d'éthyle et bromhydrate d'amylène, tandis que son isomère, qui bout à 10° plus haut, se transforme dans les mêmes conditions en bromure d'éthyle et bromure d'amyle (Reboul et Truchot).

ÉTHER ÉTHYLHEXYLIQUE

Form. { Eq. : $C^4H^4(C^{12}H^{14}O^2) — C^{12}H^{12}(C^4H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^6H^{13}.O$.

Syn. : *Oxyde d'éthyle et d'hexyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On traite le chlorure d'hexyle par la potasse alcoolique.

L'*éther éthylhexylique normal* bout à 134°-137° (Lieben et Janecek).

L'éther dérivé du chlorure d'hexyle secondaire, qu'on prépare au moyen des carbures des huiles de pétrole, bout à 132°-134°; sa densité à 15° est égale à 0,776 (Reboul et Truchot). Il se dégage dans la réaction qui lui donne naissance une quantité assez considérable d'hexylène.

ÉTHER ÉTHYLHEPTYLIQUE

Form. { Eq. : $C^4H^4(C^{14}H^{16}O^2) — C^{14}H^{14}(C^4H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^7H^{15}.O$.

Syn. : *Oxyde d'éthyle et d'heptyle.*

PRÉPARATION — PROPRIÉTÉS

On le prépare comme le précédent.

Celui qui dérive de l'iodure d'heptyle normal bout à 165°; sa densité à 16° est de 0,790 (Cross). (Reboul et Truchot).

Celui qui dérive du méthylhexylcarbinol bout à 177°. D. à 16° = 0,791.

ÉTHER ÉTHYLOCTYLIQUE

Form. { Eq. : $C^4H^4(C^{16}H^{18}O^2) — C^{16}H^{16}(C^4H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^8H^{17}.O$.

Syn. : *Oxyde d'éthyle et d'octyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On le prépare comme les deux précédents.
Il bout à 182°-184°. D-à 17° = 0,794 (Reboul et Truchot).

La formation de ces trois derniers éthers est accompagnée de celle du carbure correspondant à l'iodure alcoolique employé. D'après Reboul et Truchot, ce phénomène se produirait dans la réaction de la potasse alcoolique sur tous les éthers chlorhydriques sans exception. Seulement, tandis qu'avec les premiers termes de la série C^2H^5Cl, C^4H^5Cl.... l'éther mixte serait le produit principal de la réaction et le carbure le produit secondaire, avec les derniers termes, au contraire, la production du carbure deviendrait de plus en plus prédominante à mesure qu'on s'éloigne de l'iodure d'amyle, au point de devenir, quand on arrive aux termes extrêmes $C^{14}H^{15}Cl, C^{16}H^{17}Cl, ... C^{20}H^{21}Cl$..., le produit principal de la réaction, et l'éther le produit secondaire pour ainsi dire.

ÉTHER ÉTHYLCÉTYLIQUE

Form. { Eq. : $C^4H^4(C^{32}H^{34}O^2 — C^{32}H^{32}(C^4H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^{16}H^{33}.O$.

Il est en cristaux fusibles à + 20° (Becker).

Pour les éthers formés avec les alcools des autres séries, se reporter à ces alcools.

ÉTHER ÉTHYLFLUORHYDRIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)HFl$.
At. : C^2H^5Fl.

Syn. : *Fluorure d'éthyle.*

En faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide fluorhydrique dans l'alcool absolu bien refroidi, distillant un quart de cette solution et ajoutant de l'eau au produit distillé pour séparer l'éther dissous dans l'alcool, Reinsch[1] a obtenu un

1. *Journal für prackt, Chem.*, t. XIX, p. 314.

liquide mobile, très volatil, attaquant le verre et possédant une composition qui se rapprochait de celle du fluorure d'éthyle.

Frémy, en soumettant à la distillation, dans un appareil de platine, un mélange de sulfovinate et de fluorhydrate de fluorure de potassium, a obtenu un gaz qui brûlait avec une flamme verte en donnant des produits de combustion qui attaquaient le verre.

D'après Emerson Mac Ivor, ainsi que d'après Frémy, il serait gazeux comme le fluorure de méthyle [1].

On a vu plus haut que le fluorure de méthyle n'attaquait pas le verre. Or il n'y a pas de raison pour que le fluorure d'éthyle l'attaque davantage. D'autre part, si, par analogie, le fluorure de méthyle doit être gazeux, le fluorure d'éthyle doit être liquide.

En somme, les éthers fluorhydriques sont fort peu connus et leur étude mérite d'être reprise.

ÉTHER ÉTHYLCHLORHYDRIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)HCl$.
Form. { At. : C^2H^5Cl.

Syn. : *Chlorure d'éthyle, hydrure d'éthylène monochloré, éthane ou acétène monochloré.*

HISTORIQUE

C'est le plus anciennement connu des éthers composés. Dès le seizième siècle, les alchimistes le préparaient plus ou moins mélangé d'alcool ou de produits chlorés, sous le nom d'esprit de sel vineux, d'esprit de sel dulcifié, d'éther marin. On ne peut cependant pas leur accorder l'honneur de sa découverte, car du temps de Macquer on doutait encore de son existence. Schreder, Trommsdorf, Baumé, Courtanvaux, Ludolff, Westrum, Pelletier, Rouelle, Scheele, Basse de Hameln et beaucoup d'autres chimistes de cette époque tentèrent de le préparer en employant soit les chlorures métalliques, soit l'acide chlorhydrique à l'état dissous ou naissant, mais ils n'obtinrent jamais que des mélanges d'alcool, d'éther ordinaire et d'éther chlorhydrique.

Gehlen [2] est réellement le premier, qui, en 1804, parvint à obtenir ce corps pur, reconnut son extrême volatilité et donna ses véritables caractères.

En 1807, Thénard[3], sans avoir connaissance des résultats de Gehlen, l'obtint aussi dans un état de pureté parfaite, l'étudia sous ses deux états, liquide et gazeux, et fit de ce corps une étude complète.

1. *Chemical News*, t. XXXII, p. 232.
2. Gehlen, *Journal de Gehlen*, 1804.
3. Thénard, *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. I, p. 11, 140 et 337. — *Annales de chimie*, t. LXI, p. 291, et LXIII, p. 49.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

(Voir l'*hydrure d'éthylène monochloré* avec lequel il est identique. Encyclopédie chimique, *Carbures d'hydrogène*, p. 218.)

ÉTHER ÉTHYLBROMHYDRIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)HBr$.
{ At. : C^2H^5Br.

Syn. : *Bromure d'éthyle. — Hydrure d'éthylène ou éthane monobromé.*
Il a été découvert par Sérullas.
Il est identique avec l'hydrure d'éthylène monobromé.
(Voir Encyclopédie chimique, *Carbures d'hydrogène*, p. 222).

ÉTHER ÉTHYLIODHYDRIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)HI$.
{ At. : C^2H^5I.

Syn. : *Iodure d'éthyle. — Hydrure d'éthylène monoiodé.*
Il a été découvert par G.-Lussac.
Il est identique avec l'hydrure d'éthylène monoiodé.
(Voir Encyclopédie chimique, *Carbures d'hydrogène*, p. 227).

ÉTHER ÉTHYLSULFHYDRIQUE ACIDE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)H^2S^2$.
{ At. : C^2H^6S.

Syn. : *Mercaptan éthylique*[1].
Il a été découvert par Zeise.

FORMATION

Il se forme :

1° Dans la réaction de l'éther éthylnitrique sur le sulfhydrate d'ammoniaque;

2° Dans la distillation du xanthate de potasse en présence d'un alcali hydraté.

1. Mercaptan : corpus mercurium captans vel mercurio aptum, ainsi appelé à cause de l'action énergique à laquelle il donne lieu quand on le met en contact avec l'oxyde de mercure.

PRÉPARATION

Elle est fondée sur une double décomposition entre un sulfhydrate de sulfure et un éther éthylique :

$$KHS^2 + C^4H^4(HCl) = C^4H^4(H^2S^2) + KCl$$
$$BaHS^2 + C^4H^4(S^2BaO^8) = (C^4H^4)H^2S^2 + S^2Ba^2O^8.$$

1. On distille un mélange formé de quantités équivalentes de sulfovinate et de sulfhydrate de sulfure de baryum en solution aqueuse aussi concentrée que possible : Le contenu du récipient se partage en deux couches : la couche supérieure est séparée, distillée sur une très petite quantité d'oxyde de mercure, pour enlever les produits polysulfurés, puis desséchée sur du chlorure de calcium fondu (Zeise).

2. On sature d'hydrogène sulfuré une solution concentrée de sulfovinate de potassium; on distille et on purifie comme ci-dessus (Wœhler).

C'est une modification du procédé de Liebig qui consistait à saturer d'hydrogène sulfuré une solution alcoolique saturée d'hydrate de potasse, puis à distiller celle-ci avec son volume d'une solution saturée de sulfovinate de chaux (Liebig).

3. On sature d'acide sulfhydrique une solution alcoolique concentrée de potasse; on place le liquide dans une cornue tubulée; on le sature de vapeurs d'éther éthylchlorhydrique, puis on distille et on purifie comme précédemment (Regnault).

4. Il est beaucoup plus commode d'employer dans cette préparation l'iodure d'éthyle, qui est liquide. Voici d'après Baudrimont le procédé le plus avantageux. On sature d'acide sulfhydrique une solution au $\frac{1}{5}$ d'hydrate de potasse dans l'alcool à 90 %. On introduit cette solution alcoolique de sulfhydrate de potassium dans une cornue tubulée bien refroidie et on y verse peu à peu par la tubulure 200 grammes d'iodure d'éthyle, en ayant soin d'attendre, pour faire une nouvelle affusion, que la réaction soit calmée. Enfin on distille au bain d'eau, on lave la couche huileuse avec de l'eau et on achève sa purification comme précédemment (Baudrimont).

Il convient dans cette préparation d'employer le sel de potasse plutôt que celui de soude, qui donne lieu à la formation d'une plus grande quantité d'éther neutre comme réaction secondaire.

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur alliacée très désagréable. Sa densité à 21° = 0,8325 (Liebig). Il bout à 36° (Liebig). Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il dissout le soufre, l'iode, le phosphore.

Les dérivés chlorés du mercaptan ne sont pas connus avec certitude.

Le mercaptan est décomposé par le brome avec formation de bromure d'éthyle, d'acide bromhydrique et de bromure de soufre

$$2(C^4H^4)H^2S^2 + 3Br^2 = 2(C^4H^4)HBr + HBr + 2BrS^2.$$

(Friedel et Ladenburg).

Chauffé à l'ébullition avec l'acide azotique étendu (D = 1,25) il donne l'acide éthylsulfureux isomérique; avec l'acide azotique fumant, il donne l'éther éthylsulfonique (éther sulfureux isomérique).

Il forme avec l'eau à basse température un hydrate cristallisé ayant pour formule $(C^4H^4)H^2S^2 + 18H^2O^2$, composé fusible et décomposable à la température ordinaire (Claesson).

Le pentasulfure de phosphore le transforme en sulfophosphates triéthylique et diéthylique, comparables aux composés oxygénés correspondants (Carius)

$$5[C^4H^4(H^2S^2)] + 2PS^5 = 2H^2S^2 + \underbrace{(C^4H^4)^3PS^5.3HS}_{\text{Sulfophosphate triéthylique.}} + \underbrace{(C^4H^4)^2PS^5.3HS}_{\text{Sulfophosphate diéthylique.}}$$

Mercaptides.

Le potassium et le sodium se dissolvent facilement dans le mercaptan, avec dégagement d'hydrogène; lorsqu'on évapore la solution, il se précipite des corps qui ont pour formule $C^4H^5KS^2$,$C^4H^5NaS^2$ et qui sont comparables aux alcoolates $C^4H^5KO^2$,$C^4H^5NaO^2$; cette réaction a fait considérer le mercaptan et ses homologues comme des alcools dont l'oxygène serait remplacé par du soufre. Des combinaisons analogues se produisent quand on fait réagir certains sels sur la solution alcoolique de mercaptan; ces combinaisons où l'hydrogène est remplacé par une quantité équivalente de métal, portent le nom d'éthylsulfure, sulféthylates ou mercaptides. On en connaît un très grand nombre.

Mercaptide de potassium. $C^4H^5KS^2$. — On dissout du potassium dans du mercaptan mélangé d'éther bien exempt d'eau et d'alcool; le mercaptide de potassium se précipite sous forme de cristaux blancs grenus : ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther; ils se décomposent à l'air humide ainsi que leur dissolution, avec formation de carbonate de potasse.

Mercaptide de sodium. $C^4H^5NaS^2$. — Il se prépare soit comme celui de potassium, soit par double décomposition entre le mercaptan et l'alcoolate de sodium. (Claesson.)

$$C^4H^6S^2 + C^4H^5NaO^2 = C^4H^5NaS^2 + C^4H^6O^2.$$

Il possède les mêmes propriétés que celui de potasse.

Les mercaptides de zinc, de nickel, de cobalt, de cadmium, sont des précipités amorphes solubles dans les acides d'où les alcalis les précipitent. Ils se préparent en mélangeant le mercaptan avec les acétates métalliques correspondants ; ils ont pour formule $C^4H^5(M)S^2$. (Claesson.)

Mercaptide d'étain. $(C^4H^5S^2)^2Sn$. Huile limpide, distillant dans le vide à 200° sans décomposition ; on l'obtient en faisant réagir le chlorure stannique sur le mercaptan, tous deux étendus de sulfure de carbone; on évapore ce dernier ainsi que l'excès de mercaptan. (Claesson.)

Mercaptide de bismuth. $(C^4H^5S^2)^3Bi$. On l'obtient par l'action directe du mercaptan sur une solution d'azotate de bismuth. Aiguilles jaunes, minces et flexibles, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Il se dissout dans les acides et s'en précipite inaltéré par neutralisation. Il se décompose vers 200° en bismuth et sulfure de bismuth. (Claesson.)

Mercaptide de plomb. $C^4H^5PbS^2$. On mélange des solutions alcooliques de mercaptan et d'acétate de plomb. Précipité jaune, cristallin, soluble dans un excès d'acétate de plomb. L'azotate de plomb n'est pas précipité par le mercaptan.

Mercaptide d'or. $C^4H^5AuS^2$. On obtient un précipité possédant cette composition quand on mélange 1 p. de mercaptan dissous dans 10 p. d'alcool avec 1 p. de chlorure d'or dissous dans 20 p. d'alcool. Lorsqu'on emploie le chlorure d'or sec, ou que l'on fait réagir le mercaptan sur l'oxyde d'or, la réaction est tellement violente que le mercaptan s'enflamme quelquefois. La formation de ce corps est accompagnée d'un dégagement de chlore et d'acide chlorhydrique qui obligent à opérer sur des solutions étendues pour éviter les réactions secondaires. (Zeise.)

$$C^4H^6S^2 + AuCl^3 = C^4H^5AuS^2 + HCl + Cl^2.$$

Mercaptide de platine. $C^4H^5PtS^2$. On mélange des solutions alcooliques de chlorure de platine et de mercaptan; celui-ci doit être employé en excès. C'est un précipité amorphe, jaune clair; sa formation est aussi accompagnée d'une mise en liberté de chlore et d'acide chlorhydrique. (Zeise.)

$$C^4H^6S^2 + PtCl^2 = C^4H^5PtS^2 + HCl + Cl.$$

Mercaptide de mercure. $C^4H^5HgS^2$. On met en contact de l'oxyde de mercure avec du mercaptan mis en solution alcoolique; celle-ci doit être assez étendue afin de modérer la réaction qui est très vive (Liebig). Par refroidissement le mercaptide de mercure se dépose en écailles cristallines, blanches, grasses au toucher, fusibles à 85°-87° (Fitlig), à 76° (Otto) ; il est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud (1 p. se dissout dans 12 à 15 p. d'alcool à 85 % chaud). Le sulfure de potassium, l'acide sulfhydrique en précipitent du sulfure de mercure. L'acide azotique concentré le transforme en un sel basique d'un acide sulfoné ayant pour formule $(C^4H^4)(S^2HHgO^6)HgO$. (Claesson.)

Mercaptide de phosphore. $(C^4H^5S^2)^3Ph$. Il a été obtenu en chauffant à 100°, en tubes scellés, le mercaptan avec le trichlorure de phosphore. C'est une huile

plus lourde que l'eau, et décomposable par la chaleur en phosphore et bisulfure d'éthyle.

Mercaptide d'arsenic. $(C^4H^5S^2)^3As$. On l'obtient en faisant réagir le trichlorure d'arsenic dissous dans l'éther sur le mercaptan. Huile plus lourde que l'eau et décomposable par la chaleur en arsenic et bisulfure d'éthyle. (Claesson.)

Produits d'addition du mercaptan.

$C^4H^5HgS^2HgCl$. Cristaux blancs, difficilement solubles dans l'alcool. On les obtient en mélangeant du mercaptan avec une solution alcoolique de sublimé. (Debus.)

$C^4H^6S^2SbCl^3$. Huile décomposable dès 140°, formée par l'union directe du mercaptan et du trichlorure d'antimoine. (Claesson.)

$C^4H^6S^2.Ti^2Cl^4$. Cristaux d'un rouge noirâtre. — $(C^4H^6S^2)^2.Ti^2Cl^4$. Cristaux d'un rouge écarlate, très nettement définis. On obtient ces deux composés par union directe du mercaptan et du chlorure de titane ; on les sépare au moyen de fusions fractionnées successives. (Demarçay.)

ÉTHER ÉTHYLSULFHYDRIQUE NEUTRE.

Form. { Eq. : $(C^4H^4)^2H^2S^2$
{ At. : $(C^2H^5)^2S$

Syn. : *Protosulfure d'éthyle.*

Dœbereiner[1] préparait un sulfure neutre d'éthyle plus ou moins impur en dissolvant du sulfure de fer dans l'alcool saturé de gaz chlorhydrique et précipitant le liquide par une grande quantité d'eau. C'est Regnault qui l'a préparé le premier à l'état de pureté et a décrit ses caractères.

FORMATION

Il se forme : 1° dans la distillation sèche du mercaptide de mercure :

$$2C^4H^5HgS^2 = (C^4H^4)^2H^2S^2 + 2HgS.$$

(Zeise.)

2° Dans la réaction du zinc-éthyle sur le chlorure de thionyle (Gauche[2].)

PRÉPARATION

1. On place dans une cornue tubulée une solution saturée de monosulfure de potassium dans l'alcool ; on y fait passer jusqu'à refus un courant de vapeur de chlorure d'éthyle, puis, lorsque celui-ci cesse d'être absorbé, on distille

1. J. von Schweigger, t. LXI, p. 377.
2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIII, p. 256.

sans interrompre le courant. Le produit distillé est additionné d'une grande quantité d'eau qui précipite le sulfure d'éthyle. Celui-ci est lavé à l'eau, desséché sur du chlorure de calcium et rectifié. (Regnault.)

2. Il est plus commode d'employer, comme dans la préparation du mercaptan, l'iodure d'éthyle au lieu du chlorure. On fait dissoudre le monosulfure alcalin dans l'alcool, on y verse peu à peu et en refroidissant l'iodure alcoolique, puis on distille et on purifie comme précédemment. (Baudrimont.)

3. On distille un mélange de monosulfure de potassium et d'éthylsulfate de baryum, tous deux bien desséchés. (Lœwig.)

PROPRIÉTÉS

L'éther éthylsulfhydrique est un liquide incolore, d'une odeur alliacée, pénétrante et désagréable. Sa densité à $20^\circ = 0,825$; à $0^\circ = 0,8367$ (Pierre). Il bout à 91° (Beckmann), à 92°,2-93° (corr.) (Nasini). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Projeté dans un flacon rempli de chlore sec, il s'enflamme ; lorsqu'on le soumet à l'action ménagée de cet agent, il donne toute une série de produits de substitution. (V. plus bas.)

Il forme avec le brome un composé ayant pour formule $(C^4H^5)^2H^2S^2Br^2$, se présentant sous forme de cristaux rougeâtres, très instables, que l'iodure de potassium transforme en un iodure de formule analogue, et que le zinc-éthyle ramène à l'état de sulfure neutre d'éthyle. (Saytzeff.)

D'après Cahours cette combinaison n'existerait pas et l'action du brome donnerait lieu à des produits de substitution. (Cahours.)

Il est oxydé par l'acide azotique, et, suivant la concentration de ce dernier, il donne soit de l'oxysulfure d'éthyle $(C^4H^5)^2S^2H^2O^2$, soit la diéthylsulfone $(C^4H^5)^2S^2H^2O^4$, soit l'acide éthylsulfureux isomérique $(C^4H^5)(S^2H^2O^6)$. (V. produits d'oxydation.)

Les métaux alcalins sont sans action sur lui.

Il se combine avec un grand nombre de chlorures, bromures et iodures minéraux ou organiques, en donnant naissance à des combinaisons de formules et de constitution très variées. (V. *Produits d'addition.*)

Dérivés chlorés.

Ils ont été principalement étudiés par Riche.

On met du sulfure neutre d'éthyle dans un vase bien refroidi et placé à l'obscurité, et on y fait passer un courant très lent de chlore parfaitement sec par un tube, qui, dans les commencements de l'opération, doit affleurer seulement la surface du liquide ; à la fin de l'opération on peut activer le courant jusqu'à ce que le chlore ne soit plus absorbé ; il faut environ 4 heures lorsqu'on opère sur 15 grammes de sulfure d'éthyle. Il se forme dans cette réaction de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'éthyle, du sulfure d'éthyle tétrachloré et du sulfure d'éthyle hexachloré. On porte alors le liquide à la température de 70° environ et on y fait passer un courant d'acide carbonique sec pour

enlever l'acide et l'éther chlorhydriques; on distille en fractionnant les produits : 1°, de 165° à 175°; 2°, de 175° à 200°; 3°, de 210° à 240°. On obtient ainsi :

1. Le *sulfure d'éthyle tétrachloré* : $C^8H^6Cl^4S^2$. Liquide jaune clair foncé, bouillant à 167°-172°; son odeur est désagréable; sa densité est de 1,547 à 12°. Il correspond à l'oxyde d'éthyle trétrachloré $C^8H^6Cl^4O^2$ obtenu par Malaguti (Riche).

2. Le *sulfure d'éthyle hexachloré* : $C^8H^5Cl^6S^2$. Huile d'un jaune foncé bouillant entre 189° et 192°. Densité à 13°,5 = 1,219. Ce corps peut s'obtenir directement en faisant passer le chlore à la lumière diffuse sans refroidir (Riche).

3. Le *sulfure d'éthyle octochloré* : $C^8H^2Cl^8S^2$. Ce produit se prépare bien plus facilement et en plus grande abondance, si l'on fait passer pendant longtemps un excès de chlore dans du sulfure d'éthyle chauffé au bain d'eau vers 60° ou 80°. C'est une huile d'un jaune foncé bouillant à 220°-222°; sa densité à 24° est égale 1,673 (Riche).

4. Pour obtenir des produits plus chlorés il faut faire intervenir la radiation solaire. On obtient alors du sesquichlorure de carbone et un liquide auquel, par des raisons d'analogie et en vertu de ses propriétés, on doit attribuer la formule $C^8Cl^{10}S^2$. (Riche)[1].

Produits d'oxydation.

Oxysulfure d'éthyle. $(C^4H^4)^2S^2H^2O^2$.— On fait tomber goutte à goutte du sulfure neutre d'éthyle dans de l'acide azotique étendu (D = 1.2) tant qu'il s'en dissout; on étend d'eau et on chasse l'excès d'acide par ébullition, en ajoutant de l'eau de temps en temps afin d'éviter de concentrer l'acide. On neutralise par le carbonate de baryte et on évapore à siccité; on reprend par l'alcool et on précipite de cette solution, par l'éther, l'éthylsulfite de baryum qui a pu se former. On évapore la solution éthérée et on chauffe le résidu avec de l'eau à 160° pour détruire les dernières traces de sel barytique; on évapore la solution aqueuse et on la dessèche dans le vide sec.

On obtient ainsi un liquide sirupeux, incolore, se concrétant par le froid, et se décomposant par l'ébullition. Il a pour formule $(C^4H^4)^2S^2H^2O^2$. (Saytzeff.)

Les agents réducteurs le transforment en sulfure neutre d'éthyle.

Diéthylsulfane ou diéthylsulfone. $(C^4H^4)^2S^4H^2O^4$ — Elle se prépare en oxydant par l'acide azotique ordinaire l'oxysulfure d'éthyle (Saytzeff), ou par l'acide azotique fumant le sulfure neutre d'éthyle. (Œfele.) On évapore les liqueurs acides et par refroidissement elles se concrètent en une bouillie cristalline que l'on exprime et que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Ce corps se présente sous forme de tables orthorhombiques minces et larges, solubles dans 6 p. d'eau à 15°, très solubles dans l'alcool, fusibles à 70°, sublimables vers 100° et bouillant à 248° sans décomposition. Les agents réduc-

1. Ces composés sont décrits par Riche sous les noms de sulfure d'éthyle bichloré, trichloré et tétrachloré; la nomenclature actuelle force à doubler les formules données par l'auteur.

teurs le transforment en sulfure neutre d'éthyle, les agents oxydants en acide éthylsulfureux isomérique $(C^4H^4)S^2H^2O^6$. (Œfele.)

Composés d'addition.

Composé *chloro-mercurique*. $(C^4H^4)^2H^2S^2 \cdot 2HgCl$. On mélange du sulfure d'éthyle avec une solution alcoolique de bichlorure de mercure employée en excès. Le composé chloro-mercurique étant très peu soluble dans l'alcool froid se précipite sous formes de fines aiguilles; celles-ci sont lavées avec un peu d'alcool froid, puis purifiées par cristallisation dans l'éther ou l'alcool méthylique qui l'abandonnent sous forme de prismes clinorhombiques fusibles à 90°. L'acide sulfhydrique décompose ce corps en mettant le sulfure d'éthyle en liberté; l'ammoniaque versée dans sa solution éthérée précipite du chloramidure de mercure. (Loir.)

Composé *iodo-mercurique*. $(C^4H^4)^2H^2S^2.2HgI$. On l'obtient indirectement par double décomposition, en chauffant à 100° pendant quelques heures : soit le composé chloro-mercurique avec de l'iodure d'éthyle et un peu d'alcool, soit un mélange d'alcool, d'iodure d'éthyle et de sulfure de mercure.

Le résidu solide contenu dans les tubes est épuisé par l'alcool bouillant qui abandonne par refroidissement le composé iodo-mercurique sous forme de petites aiguilles jaunâtres. Ce corps est peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; il fond à 110° et commence à se décomposer vers 150°; à 180° la décomposition est complète, elle donne naissance à du sulfure d'éthyle et à de l'iodure de mercure. (Loir.)

Composé chloro-platinique. $(C^4H^4)^2H^2S^2.2PtCl^2$. Il se prépare comme le composé chloro-mercurique : petites aiguilles jaune-orangé fusibles à 108°; leur dissolution alcoolique précipite les sels de potassium dissous dans l'alcool (Loir).

Composés chloro-titaniques : $(C^4H^4)^2H^2S^2.2TiCl^2$ et $[(C^4H^4)^2H^2S^2]^2[TiCl^2]^2$. On les obtient par union directe du sulfure d'éthyle et du chlorure de titane; ce sont des cristaux d'un rouge noirâtre foncé, nettement définis. (Demarçay.)

Triéthylsulfine[1]. Le sulfure neutre d'éthyle se combine molécule à molécule aux chlorures, bromures, iodures des radicaux alcooliques pour former les sels correspondants d'un radical nouveau la triéthylsulfine : combinaisons qui rappellent de touts points celles que forme le sulfure neutre de méthyle, mais qui sont plus difficiles à réaliser[2]. (Œfele — Cahours.)

$$(C^4H^4)^2H^2S^2 + C^4H^4(HI) = [(C^4H^5)^3S^2]I.$$

Avec l'iodure d'éthyle la réaction s'effectue rapidement à froid, avec le bro-

1. Pour plus de détails voir : Encyclopédie chimique, *Radicaux organo-métalliques*, p. 94, où ces corps sont traités en tant que radicaux.

2. Pour les sels et les dérivés de la triéthylsulfine, voir : Encyclopédie chimique, *Radicaux organo-métalliques*, p. 96.

mure elle est beaucoup plus lente, avec le chlorure on en obtient fort peu, même en chauffant en tubes scellés.

La triéthylsulfine est inconnue à l'état de liberté : ses sels, obtenus par double décomposition au moyen de l'iodure de d'éthyle, sont nombreux et bien définis. On connaît aussi l'oxyde hydraté, corps cristallisable, très déliquescent, formant des sels avec les acides et chassant les bases de leurs sels; on l'obtient au moyen de l'iodure d'éthyle et de l'oxyde d'argent humide.

Cette tendance à la formation de la triéthylsulfine est telle, qu'elle se manifeste même quand on traite l'éther sulfhydrique neutre par l'acide iodhydrique, ou le mercaptan par l'éther iodhydrique; il y a mise en liberté : dans le premier cas de mercaptan, et dans le second d'acide iodhydrique Cahours):

$$\underbrace{(C^4H^4)^2H^2S^2}_{\text{Sulfure neutre d'éthyle}} + HI = \underbrace{(C^4H^5)^3S^2.I}_{\text{Iodure de triéthylsulfine}} + \underbrace{(C^4H^4)H^2S^2}_{\text{mercaptan éthylique}}$$

$$\underbrace{(C^4H^4)H^2S^2}_{\text{Mercaptan}} + \underbrace{2C^4H^4(HI)}_{\text{Éther iodhydrique}} = \underbrace{(C^4H^5)^3S^2.I}_{\text{Iodure de triéthylsulfine}} + HI.$$

Le bibromure d'éthylène donne également lieu à la formation de triéthylsulfine, ainsi qu'à du bisulfure d'éthylène (Cahours — Dehn)

$$\underbrace{3[(C^4H^4)^2H^2S^2]}_{\text{Sulfure d'éthyle neutre}} + \underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{Bi-bromure d'éthylène}} = \underbrace{2[(C^4H^5)^3S^2.Br]}_{\text{Bromure de triéthylsulfine}} + \underbrace{C^4H^4S^2}_{\text{Bisulfure d'éthylène}}$$

Enfin en remplaçant l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle ou d'amyle et chauffant en vase clos, on obtient l'iodure de méthyl-diéthylsulfine $(C^2H^3)(C^4H^5)^2S^2.I$ ou d'amyl-diéthylsulfine $(C^{10}H^{11})(C^4H^5)^2S^2.I$, corps parfaitement définis. (Voir : ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE, *Radicaux organo-métalliques*, p. 100 et suiv.)

ÉTHER ÉTHYLAMYLSULFHYDRIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)(C^{10}H^{10})H^2S^2$.
At. : $C^2H^5.C^5H^{11}.S$.

Syn. : *Sulfure d'éthyle et d'amyle.*

Il a été préparé par Carius et par Saytzeff, au moyen de deux procédés différents : mais les propriétés que ces deux auteurs lui attribuent sont trop contradictoires pour admettre qu'ils ont eu entre les mains un corps identique.

1. On chauffe 1 molécule de disulfophosphate d'éthyle avec 2 molécules d'alcool amylique à 150° jusqu'à ce que la masse vitreuse qui se dépose n'augmente plus de volume. Le liquide éthéré qui surnage est distillé; le liquide qui passe entre 120° et 140° est dissous dans plusieurs fois son volume d'alcool

et précipité par l'eau; on répète ce traitement jusqu'à ce qu'il ne renferme plus d'alcool amylique. (Carius.)

$$\underbrace{(C^4H^4)^3PH^3O^4S^4}_{\text{Disulfophosphate d'éthyle}} + \underbrace{C^{10}H^2O^2}_{\text{Alcool amylique}} = \underbrace{(C^4H^4)^2PH^3O^6S^2}_{\text{Acide diéthyl-sulfophosphorique}} + \underbrace{(C^4H^4)(C^{10}H^{10})H^2S^2}_{\text{Éther éthyl-amyl sulfhydrique}}$$

2. On fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'amyl mercaptide de sodium ou sur le sulfhydrate de sodium dissous dans l'alcool; on distille et on rectifie (Saytzeff).

$$\underbrace{(C^4H^4)HI}_{\text{Iodure d'éthyle}} + \underbrace{(C^{10}H^{11})HNaS^2}_{\text{Amyl-mercaptide de sodium}} = \underbrace{NaI}_{\text{Iodure de sodium}} + \underbrace{(C^4H^4)(C^{10}H^{10})H^2S^2}_{\text{Éther éthyl-amyl sulfhydrique.}}$$

$$\underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool éthylique.}} + \underbrace{(C^{10}H^{10})HI}_{\text{Iodure d'amyle.}} + \underbrace{NaHS^2}_{\text{Sulfhydrate de sodium.}} = \underbrace{NaI}_{\text{Iodure de sodium.}} + \underbrace{(C^4H^4)(C^{10}H^{10})H^2S^2}_{\text{Ether éthyl-amyl-sulfhydrique.}}$$

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, d'une odeur alliacée. Sa densité est de 0,852 à 0°. Il bout à 132°-133° (Carius), à 158° (Saytzeff).

Oxydé par l'acide azotique fumant il donne, d'après Saytzeff, l'oxysulfure d'éthyle-amyle $(C^4H^4)(C^{10}H^{10})H^2S^7O^2$ sans que l'oxydation puisse être poussée plus loin, et d'après Carius, de l'acide éthylsulfureux seulement. Lorsqu'on chauffe à 150°, pendant six heures, de l'iodure de méthyle et du sulfure éthyl-amylique pris en proportions équivalentes de façon à former un iodure de méthyl-éthyl-amyl-sulfine $(C^2H^3)(C^4H^5)(C^{10}H^{11})S^2.I$, il se forme uniquement de l'iodure de triéthylsulfine et divers autres produits secondaires non étudiés. (Saytzeff.)

ETHERS SÉLÉNHYDRIQUES ET TELLURHYDRIQUES

L'analogie du soufre avec le sélénium et le tellure ne se poursuit pas dans leurs éthers. On ne connaît pas les éthers formés par les acides oxygénés du sélénium et du tellure, pas plus que les mercaptans tellurhydrique ou sélenhydrique; ce dernier du moins n'est pas connu avec certitude. On a préparé, il est vrai, les éthers sélenhydrique et tellurhydrique neutres; mais, si leur mode de formation et leur constitution les font ranger à côté des éthers, les propriétés de leurs dérivés les en éloignent et les rapprochent beaucoup des radicaux organo-métalliques.

ÉTHER SÉLENHYDRIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2H^2Se^2$.
At. : $(C^2H^5)^2Se$.

Syn. : *Séléniure d'éthyle. — Diéthylsélénine. — Sélénéthyle.*

Il a été découvert par Læwvig qui le préparait en distillant doucement un mélange de séléniure de potassium et d'éther oxalique.

PRÉPARATION

Sa préparation est basée sur la double décomposition qui s'effectue entre le séléniure et le sulfovinate de potassium.

$$2KSe + 2[(C^4H^4)(S^2HKO^8)] = (C^4H^4)^2H^2Se^2 + 2S^2K^2O^8$$

Ce procédé est dû à Joy; il est difficile à réaliser dans la pratique, car la préparation du monoséléniure de potassium, effectuée en faisant passer un courant de gaz sélenhydrique dans une solution de potasse, se complique toujours, même en opérant dans une atmosphère d'hydrogène, de celle du biséléniure, lequel donne par suite naissance à du biséléniure d'éthyle.

Il a été perfectionné par Ratke et Pieverling; voici en quoi il consiste : on mélange avec une solution concentrée de potasse du pentaséléniure de phosphore PSe^5 et de sulfovinate de potassium, les corps étant pris en proportions équivalentes; la potasse décompose le phosphure en phosphate et séléniure de potassium, et ce dernier réagit alors sur l'éthylsulfate. On distille; l'éther sélenhydrique est entraîné par la vapeur d'eau. Le produit distillé est alors mis pendant quelques heures en digestion avec de l'eau renfermant une quantité moitié moindre de potasse et de sulfovinate de potasse que celle employée précédemment; on ajoute un petit fragment de phosphore blanc et l'on distille de nouveau.

On obtient ainsi un produit parfaitement pur et exempt de biséléniure d'éthyle.

(Ratke — Pieverling).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, très mobile et très réfringent, doué d'une odeur de poireau. Il est insoluble dans l'eau. Il bout à 108°.

L'acide azotique l'oxyde : il se forme de l'azotate de sélenéthyle qui est transformé par l'acide chlorhydrique en chlorure de sélénéthyle $(C^4H^4)^2H^2Se^2Cl^2$, par l'ammoniaque en oxychlorure de sélenéthyle $(C^4H^4)^2H^2Se^2OCl$. (Joy.)

Il se combine à l'iodure d'éthyle en donnant naissance à l'iodure de triéthylsélénine $(C^4H^5)^3Se^2I$. (Cahours.)

Il forme avec les chlorures de zinc et de platine des combinaisons cristallisées. (Schimper.)

Tous les dérivés sont exposés et décrits en détail, avec les radicaux organo-métalliques dérivés du sélénium. (Voir ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE, Chastaing; *Radicaux organo-métalliques*, p. 105 et suiv.)

ÉTHER ÉTHYL TELLURHYDRIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2H^2Te^2$.
{ At. : $(C^2H^5)^2Te$.

Syn. : *Tellurure d'éthyle*. — *Telluréthyle*.

Il a été découvert par Wöhler.

PRÉPARATION

On distille ensemble, dans un courant d'acide carbonique, un mélange de tellurure et de sulfovinate de potassium.

$$2KTe + 2(C^4H^4)(S^2HKO^8) = (C^4H^4)^2H^2Te^2 + 2S^2K^2O^8.$$

Voici les détails de l'opération qui est assez compliquée, le tellurure de potassium étant pyrophorique et le telluréthyle rapidement oxydable au contact de l'air.

Dans une cornue en porcelaine tubulée on place un mélange de 1 p. de tellure et le flux noir provenant de la calcination de 10 p. de crème de tartre. On chauffe au rouge pendant 3 ou 4 heures tant qu'il se dégage de l'oxyde de carbone; alors on fait communiquer la cornue par sa tubulure avec un appareil dégageant de l'acide carbonique et on laisse refroidir dans un courant de ce gaz. Le refroidissement opéré, on introduit rapidement 4 p. d'éthylsulfate de potasse dissous dans la plus petite quantité possible d'eau privée d'air par l'ébullition; on chauffe pendant quelque temps à 50° ou 60° la cornue que l'on maintient hermétiquement bouchée et que l'on agite fréquemment. Enfin on adapte le récipient et on distille lentement dans un courant d'acide carbonique. Le telluréthyle se condense sous l'eau : il faut éviter de pousser la distillation jusqu'au bout, car les dernières portions renfermeraient du bitellurure d'éthyle. (Wöhler — Mallet.)

PROPRIÉTÉS

C'est une huile d'une couleur ambrée, d'une odeur repoussante. Il bout à 98° (Heeren). Il est plus dense que l'eau; il est insoluble dans ce véhicule.

Il s'oxyde à l'air avec une grande rapidité. Les produits d'oxydation, comme ceux du sélenéthyle, sont doués de propriétés basiques au lieu d'être indifférents comme ceux du sulfure d'éthyle. L'acide azotique le change en azotate de telluréthyle; celui-ci donne avec l'acide chlorhydrique le chlorure $(C^4H^4)^2Te^2H^2Cl^2$ que l'ammoniaque transforme en oxychlorure $(C^4H^4)^2Te^2H^2OCl$ et l'oxyde d'argent

en oxyde $(C^4H^4)^2H^2Te^2O^2$: celui-ci est doué de propriétés alcalines, mais il est très instable; l'acide sulfureux le transforme en éther tellurhydrique. (Wöhler — Mallet).

Il s'unit à l'iodure d'éthyle pour former l'iodure de triéthyltellurine $(C^4H^5)^3Te^2I$ comparable aux sulfines et aux sélénines triéthyliques. (Cahours.)

Ces corps, leurs dérivés et leurs sels, de même que leurs analogues formés par le sélénium, sont décrits avec les radicaux organo-métalliques dérivés du tellure. (Voir Encyclopédie chimique; *Radicaux organo-métalliques*, page 111 et suivantes.)

ÉTHER ÉTHYLAZOTEUX

Form. { Éq. : $C^4H^4(AzO^3.HO)$
{ At. : $C^2H^5.AzO^2$.

Syn. *Azotite d'éthyle. Éther nitreux.*

HISTORIQUE

L'éther azoteux paraît avoir été obtenu pour la première fois par Paracelse[1]. Il fut depuis découvert de nouveau par Kunckel en 1681. Cette découverte était tombée dans l'oubli, lorsqu'en 1742 Navier la remit en lumière et publia avec Geoffroy[2] un procédé de préparation, modifié quelques années après, en 1746, par Sebastiani.

Thénard en fit le premier une étude méthodique, démontra que l'acide azotique entrait bien dans sa composition, et étudia les circonstances de sa production et de sa décomposition par les alcalis. Enfin Dumas et Boullay en firent l'analyse et en fixèrent la formule.

FORMATION

Il se forme dans l'oxydation de l'alcool, des éthers et des bases éthyliques par l'acide azotique ou l'acide azoteux.

PRÉPARATION

1. On introduit successivement dans une éprouvette profonde 8 p. d'acide azotique fumant, 4 p. d'eau et 9 p. d'alcool, en opérant de manière que ces trois liquides se superposent sans se mélanger; l'eau dont la densité est intermédiaire maintient l'alcool et l'acide séparés de sorte que la réaction s'effectue avec lenteur et par diffusion; on laisse le vase ouvert pour permettre

1. Esprit nitreux de Paracelse, esprit de nitre dulcifié, liqueur anodine nitreuse des anciens chimistes.
2. *Mémoires de l'Académie des sciences*, 1742, p. 515.

au gaz de se dégager. Au bout de deux à trois jours, le liquide abandonné à lui-même s'est séparé en deux couches; l'éther nitreux occupe la partie supérieure. (Black.)

2. On mélange dans une cornue de grande capacité 500 grammes d'alcool à 85 % et autant d'acide azotique (D = 1,28). Cette cornue communique par des tubes avec cinq flacons disposés en appareil de Woolf : le premier est vide, et les quatre autres sont remplis à moitié d'eau saturée de sel et sont plongés dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. On chauffe la cornue très légèrement; dès que la réaction commence, ce que l'on reconnaît à un léger dégagement de gaz, on retire le feu et on laisse la distillation s'opérer d'elle-même; quelquefois on est obligé de la modérer en refroidissant la cornue. On sépare l'éther qui surnage l'eau des quatre derniers flacons, on la met à digérer quelques instants sur un peu de chaux vive et on la distille. (Thénard.)

Dans ces deux procédés il y a perte d'une quantité considérable d'alcool, puisqu'une partie est obligée de s'oxyder pour amener l'acide azotique à l'état d'acide azoteux, et de plus les produits d'oxydation gênent énormément pour la purification : l'aldéhyde notamment dont le point d'ébullition est voisin de celui de l'éther nitreux. Il est préférable d'employer un procédé qui consiste à faire réagir sur l'alcool l'acide nitreux tout formé, ou l'acide hypoazotique qui en présence de l'eau de l'alcool donne de l'acide azoteux; on y parvient de plusieurs manières.

3. Dans un ballon refroidi contenant de l'alcool, et communiquant avec un appareil condensateur semblable à celui qui vient d'être décrit, on fait rendre les vapeurs rutilantes produites par l'action de l'acide azotique sur la tournure de cuivre à froid (Bouillon-Lagrange), ou bien sur l'amidon (Liebig) ou le glucose (Grant) à chaud. La réaction s'établit d'elle-même et s'accomplit régulièrement. On recueille et on purifie l'éther comme dans le procédé de Thénard.

On peut encore chauffer ensemble l'alcool, l'acide et la matière à oxyder (cuivre ou amidon) ; on chauffe à peine le mélange pour commencer la réaction, quelquefois même ce n'est pas nécessaire; l'opération marche habituellement d'une façon régulière, mais si elle devenait tumultueuse il serait nécessaire de plonger dans l'eau froide la cornue qui renferme le mélange, sans quoi elle pourrait devenir explosive.

4. Dans ce but, Grant[1] recommande le mélange suivant : Acide azotique D = 1,56) 22 p., alcool à 95 %, 17 p., amidon 32 p.

5. Kopp fait réagir volumes égaux d'acide et d'alcool sur la tournure de cuivre.

6. Carey Lea substitue à ces agents réducteurs le sulfate de protoxyde de fer : il verse sur 45 grammes de ce sel placé dans une cornue : 90^{cc} d'acide azotique (D = 1,37) mélangés avec 150^{cc} d'alcool à 90 %.

L'éther est condensé comme dans le procédé de Thénard. Le produit brut renferme toujours un peu d'aldéhyde; pour l'enlever on met à profit la solubilité plus grande de l'aldéhyde dans l'eau ; on agite à plusieurs reprises le

1. *Pharmac. Journ. trans.*, t. X, p. 244.

produit distillé, d'abord avec une solution faiblement alcaline, puis avec de l'eau ; enfin on rectifie à point fixe.

7. On ne saurait recommander le procédé qui consiste à verser sur de l'azotate de soude sec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool; l'opération est difficile à conduire, elle est même dangereuse vers la fin.

Toutefois, d'après Feldhaus, on pourrait tourner avantageusement la difficulté en introduisant dans une cornue un mélange d'acide sulfurique et d'alcool et en y faisant couler doucement par un entonnoir à robinet une solution d'azotite de potasse; on emploie parties égales de chacun de ces corps. On a soin de refroidir la cornue et la réaction marche régulièrement.

PROPRIÉTÉS

L'éther éthylnitreux est un liquide d'une couleur jaune pâle, d'une odeur de pommes de reinette, d'une saveur piquante. Sa densité à 15° = 0,9, et sa densité de vapeur = 2,627. Il bout à 17° (Mohr), à 16°,4 (Liebig); il se dissout dans 48 p. d'eau à la température ordinaire; il se mêle en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Il produit un froid considérable en se vaporisant, et l'on peut congeler de l'eau en en faisant évaporer à sa surface.

L'éther nitreux s'altère à la longue en devenant acide et en dégageant du bioxyde d'azote ; cette décomposition, assez rapide en présence de l'eau, est presque immédiate au contact des alcalis; il se forme alors dans ce dernier cas simplement un azotite et de l'alcool.

D'après Berzélius, la plus grande partie de l'acide qu'on trouve dans l'éther spontanément décomposé consiste en acide malique ; ainsi, en y ajoutant peu à peu du sulfate ferreux, on voit se produire un dégagement de bioxyde d'azote et au bout de 12 heures on trouve un dépôt de malate de fer; en agitant avec un lait de chaux l'éther nitreux placé dans un appareil disposé de façon à recueillir les gaz qui se dégagent, on le voit disparaître peu à peu ; il se dégage du bioxyde d'azote et le dépôt renferme du malate et du nitrate de chaux mais pas d'acétate. Reich a confirmé ces résultats et y a trouvé de l'acide oxalique et de l'acide saccharique. (Gerhardt. *Chimie organique*, t. II, p. 346.)

Ce phénomène d'oxydation accompagnée de fixation d'acide carbonique est fréquent en chimie organique; on peut exprimer ainsi la décomposition de l'éther nitreux :

$$2\,[C^4H^4(AzO^3HO)] + 5O^2 = 2\,AzO^2 + C^4H^6O^2 + 2\,C^2O^4 + 2\,H^2O^2$$
$$C^4H^6O^2 + 2\,C^2O^4 = \underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique}}.$$

Les réducteurs agissent sur l'éther nitreux en dégageant de l'ammoniaque; l'hydrogène sulfuré donne naissance à un dépôt de soufre considérable et à une grande quantité d'ammoniaque : l'alcool est régénéré sans qu'il se forme de mono, de di, ou de tri-éthylamine.

$$C^4H^4(AzO^3HO) + 3H^2S^2 = C^4H^6O^2 + AzH^3 + H^2O^2 + 3S^2.$$

L'hydrogène fourni par l'acide acétique et la tournure de fer donne lieu à un dégagement assez abondant de bioxyde d'azote et à la formation de petites quantités d'ammoniaque. (Kopp — Carey Lea.)

Distillé sur du chlorure de calcium, l'éther nitreux donne une certaine proportion d'acide chlorhydrique. (Duflos.)

Isomère de l'éther nitreux. — Quand on fait réagir d'abord à froid, puis à 100°, l'azotite d'argent sec sur l'iodure d'éthyle, on obtient des traces d'éther nitreux et de grandes quantités d'un isomère bouillant à 112°. (Meyer.) C'est le nitréthane ou hydrure d'éthylène nitré : $C^4H^5(AzO^4)$. (Voir ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE, *Carbures d'hydrogène*, p. 230.)

ÉTHER ÉTHYLAZOTIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^4(AzO^5,HO)$
{ At. : $C^2H^5.AzO^3$.

Syn : *Azotate d'éthyle.*

Lorsqu'on fait réagir l'acide azotique sur l'alcool, directement et sans précautions spéciales, il s'établit une réaction violente qui donne naissance à une foule de produits complexes d'oxydation et de substitution nitrée, mais notamment à de l'éther nitreux; il ne se forme pas d'éther azotique. On ne peut non plus le préparer ni comme l'éther méthyl-nitrique en mettant l'acide en liberté au moyen de l'azotate de sodium et de l'acide sulfurique, ni par double décomposition comme la plupart des autres éthers.

C'est à Millon que l'on doit sa découverte, car on peut dire que tous les corps décrits avant lui sous le nom d'éther azotique n'étaient que de l'éther azoteux plus ou moins impur. Millon, soupçonnant l'acide nitreux d'être cause de la destruction de l'éther nitrique, imagina d'en prévenir la formation ou de le faire disparaître à mesure qu'il se forme, en distillant l'alcool et l'acide en présence d'urée dont l'action sur l'acide azoteux est connue :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2AzO^3 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + 4Az.$$

Son procédé, modifié quant aux proportions par Heintz et Lossen, est le seul pratique pour préparer de grandes quantités d'éther azotique.

Néanmoins, nous citerons d'autres procédés où l'on n'emploie pas l'urée : ils sont fort intéressants pour la théorie, mais ne se prêtent qu'à la préparation de petites quantités de produit; ce sont plutôt à vrai dire des modes de formation.

MODES DE FORMATION

1. On fait tomber goutte à goutte 10 grammes d'alcool absolu dans 20 grammes d'acide azotique fumant, pur et privé de vapeurs nitreuses par l'exposition à une température de 35° et le passage d'un courant d'air sec, prolongés jusqu'à

ce qu'il soit devenu parfaitement blanc. L'opération se fait dans un creuset de platine plongé dans un mélange réfrigérant : il faut éviter la moindre élévation de température ; si ce fait se produisait, il faudrait de suite jeter un morceau de glace dans le liquide. L'opération terminée, on sépare l'éther non par addition d'eau, ce qui élèverait la température, mais de glace, dont la fusion absorbe la chaleur développée par l'hydratation de l'acide. L'éther formé vient se réunir au fond du creuset. Lorsqu'on rassemble les produits de plusieurs de ces petites opérations, on a soin de rejeter celles qui seraient teintées de jaune, preuve de la formation de vapeurs nitreuses qui détruiraient le reste de l'éther avec lequel on les mettrait en contact. On fait subir à l'éther obtenu les purifications ordinaires. (Persoz.)

2. On mélange 120^{cc} d'acide sulfurique concentré avec 40^{cc} d'acide azotique pur ($D = 1,56$) et débarrassé de vapeurs nitreuses par ébullition avec de l'azotate d'urée ; lorsque le mélange est froid, on y fait dissoudre 4 à 5 grammes de nitrate d'urée et on le place dans un vase refroidi par un mélange de glace et de sel. Au moyen d'un tube à robinet terminé par une pointe effilée, on fait arriver goutte à goutte au fond du liquide 50^{cc} d'alcool absolu en agitant constamment. Quand tout l'alcool est introduit, on voit l'éther se réunir peu à peu et former à la surface une couche huileuse qu'on sépare et qu'on purifie en la lavant à l'eau, la desséchant sur du chlorure de calcium et la rectifiant au bain-marie. (Chapmann et Smith.)

3. On verse dans un mélange d'acide azotique monohydraté (1 p.) et d'acide sulfurique concentré (2 p.) un mélange d'alcool absolu (1 p.) et d'acide sulfurique concentré (2 p.), en employant les mêmes précautions que dans le procédé ci-dessus. (Champion.)

PRÉPARATION

On introduit dans une cornue tubulée 400 gr, d'acide azotique pur et débarrassé de vapeurs nitreuses par ébullition avec du nitrate d'urée (15 gr. par litre), et l'on y ajoute d'abord 100 gr. de nitrate d'urée, puis 300 gr. d'alcool absolu. On distille au bain-marie ; quand la moitié du mélange a distillé, on introduit peu à peu, par un entonnoir à robinet et de façon à ne pas interrompre l'ébullition, du même alcool et du même acide mélangés dans les mêmes proportions ; on peut ainsi avec 100 grammes de nitrate d'urée préparer jusqu'à 6 ou 7 kilos d'azotate d'éthyle ; il faut néanmoins surveiller attentivement la distillation, et, s'il se formait des vapeurs rutilantes, ajouter immédiatement une nouvelle quantité de nitrate d'urée.

Le produit distillé est agité avec un lait de chaux, puis avec de l'eau distillée, et enfin séché sur du chlorure de calcium fondu ou de l'azotate de chaux anhydre, puis rectifié. (Millon — Heintz — Lossen.)

PROPRIÉTÉS

L'éther éthylazotique est un liquide bouillant à 86° ; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool ; il possède une odeur douce

et agréable, une saveur sucrée laissant un arrière-goût amer; sa densité est de 1,1322 à 0° et de 1,1123 à 15° (Kopp); sa densité de vapeur à 85° = 3,11, à 90° = 3,09; sa vapeur surchauffée détone violemment; ce phénomène se produit dès 140°, aussi faut-il, pour éviter toute surchauffe dans les rectifications, n'opérer qu'au bain-marie.

Chauffé à 100° avec une solution de potasse aqueuse, il se saponifie comme tous les éthers et régénère ses deux composants

$$C^4H^4(AzO^5HO) + KHO^2 = C^4H^6O^2 + KO.AzO^5;$$

mais avec la potasse alcoolique ou avec la potasse solide il se forme de l'éther ordinaire : deux molécules d'éther dans le premier cas, une molécule d'éther et une molécule d'alcool dans le second entrent en réaction; ce phénomène a déjà été invoqué comme preuve à l'appui de la constitution de l'éther (Berthelot) :

$$2[C^4H^4(AzO^5.HO)] + 2KO = C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2KO.AzO^5$$
$$C^4H^4(AzO^5HO) + KHO^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KO.AzO^5 + H^2O^2.$$

Chauffé pendant douze heures à 100° en tubes scellés avec 3 volumes d'alcool saturé de gaz ammoniac, il se décompose en donnant naissance à des nitrates d'éthylamine, de diéthylamine et de triéthylamine (Heintz, Juncadella); on peut aussi employer dans cette réaction l'ammoniaque aqueuse concentrée, pourvu qu'elle soit en grand excès (Carey Lea).

Soumis à l'action réductrice de l'hydrogène naissant fourni par un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain, il se transforme en *hydroxylamine* ou *oxyammoniaque* et alcool,

$$C^4H^4(AzO^5.HO) + 3H^2 = AzH^3O^2 + H^2O^2 + C^4H^6O^2.$$

Il est probable que dans cette réduction il y a d'abord dédoublement en acide nitrique et en alcool, car les azotates alcalins, notamment l'azotate d'ammoniaque, donnent lieu à la même réaction ; cependant, tandis qu'avec ces derniers le sel d'étain formé est au minimum, il est au maximum quand on emploie l'éther nitrique[1]. Outre l'hydroxylamine, il se produit, dans la réduction de l'éther nitrique, de l'ammoniaque et de petites quantités d'une base appelée *hydroxylamine diéthylée* : $C^8H^{11}AzO^2 = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$. (Lossen.)

Lorsqu'on distille un mélange d'éthylsulfate et d'azotate de potassium, on obtient non de l'éther azotique, mais un liquide bouillant à 84°-86°, détonant quand on le surchauffe, et se dédoublant sous l'influence de la potasse alcoolique à 100° en vase clos, en azotate de potassium et aldéhyde polymérisé; Nadler le considère comme une combinaison d'éther et d'aldéhyde:

$$C^{12}H^{14}O^{14}Az^2 = 2[C^4H^4(AzO^5.HO)] + C^4H^4O^2.$$

(Nadler.)

1. Voir pour les détails de préparation : *Encyclopédie chimique*, Oxyammoniaque, t. II, 1re section, 2e fascicule, p. 445.

Quand on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans de l'éther nitrique étendu d'alcool ammoniacal, le mélange s'échauffe et il se dépose des cristaux de soufre. En distillant, on trouve dans le résidu du nitrate d'ammoniaque et dans le produit distillé de l'alcool et du mercaptan; cette réaction peut s'effectuer au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque et sans le secours de l'alcool; on peut l'exprimer ainsi :

$$C^4H^4(AzO^5.HO) + 5H^2S^2 = C^4H^4(H^2S^2) + AzH^3 + 3H^2O^2 + 4S^2.$$

(E. Kopp.)

ÉTHER ÉTHYLPERCHLORIQUE

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq.: } (C^4H^4)ClO^7.HO. \\ \text{At.: } (C^2H^5)ClO^4. \end{array} \right.$

Syn.: *Perchlorate d'éthyle.*

PRÉPARATION

On distille au bain d'huile un mélange formé de quantités équivalentes de perchlorate et d'éthylsulfate de potassium, en ayant soin de ne pas opérer sur plus de 20 grammes de matière et de chauffer avec précaution; on fait condenser les vapeurs sous l'eau. Vers 150° il passe quelques gouttes d'un liquide oléagineux plus dense que l'eau; vers 170° il se produit des vapeurs blanches d'acide perchlorique; on arrête alors l'opération.

On lave cette huile avec de l'eau froide en évitant les secousses et le frottement, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus acide.

(Hare et Boyle.)

PROPRIÉTÉS

Sa composition a été déterminée par Roscoë, en le dissolvant dans l'alcool et précipitant l'acide perchlorique par la potasse : d'une part le poids de ce perchlorate de potasse, d'autre part le poids du chlorure d'argent qu'on précipite dans les eaux de lavage du produit de sa calcination, donnent la proportion de chlore qu'il contient. C'est par cette seule voie détournée qu'il a été permis de faire son analyse.

Ses propriétés sont peu connues, car c'est un des corps les plus dangereux à manier qui existent. Le frottement, l'agitation, un simple transvasement suffisent pour le faire détoner. Il se décompose parfois spontanément avec explosion, qu'il soit libre ou en solution alcoolique. D'après Roscoë, il faut le distiller sous l'eau pour éviter les explosions, il passe ainsi à 4°; d'après Boyle, une température de 100° ne le fait pas détoner, et il ne distille pas à cette température.

Toutes ces manipulations sont si dangereuses qu'il faut se protéger le visage et les mains par un masque et des gants appropriés. (Roscoë.)

ÉTHERS ÉTHYLSULFUREUX

Il existe deux séries isomériques d'éthers sulfureux neutres ou acides.

Les éthers sulfureux normaux résultent de l'action du chlorure de soufre sur l'alcool; les alcalis les dédoublent facilement en acide sulfureux et alcool; toutefois, en se plaçant dans certaines conditions on obtient comme terme intermédiaire le sel de l'éther sulfureux acide.

Les éthers sulfureux isomériques résultent d'une double décomposition effectuée soit entre l'iodure d'éthyle et le sulfite d'argent, soit entre l'alcoolate de sodium et le chlorure éthylsulfureux isomérique. Ils bouillent plus haut que les premiers; les alcalis ne leur enlèvent qu'un radical alcoolique et donnent naissance à un sel très-stable d'un acide sulfoné; ce dernier s'obtient aussi soit par l'oxydation d'un éther sulfhydrique ou sulfocyanique, soit par l'ébullition de l'iodure d'éthyle avec un sulfite alcalin.

ACIDE ÉTHYLSULFUREUX NORMAL

$$\text{Form.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Éq.} : (C^4H^4)S^2H^2O^6. \\ \text{At.} : (C^2H^4O)SHO^2. \end{array} \right.$$

Syn.: *Sulfite acide d'éthyle*, — *Acide éthersulfureux*.

On ne le connaît qu'à l'état de sel de potassium.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On mélange l'éther sulfureux normal refroidi à 0° avec une solution également à 0° renfermant une quantité équivalente de potasse dissoute dans 5 fois son poids d'eau. On laisse la réaction s'effectuer à une température moyennement élevée, en agitant de temps en temps jusqu'à ce que la couche éthérée de sulfite d'éthyle ait disparu. On sature alors l'excès de potasse par un courant d'acide carbonique; on évapore à siccité; on épuise le résidu par l'alcool absolu. Celui-ci abandonne par évaporation des cristaux qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool absolu (Warlitz). Le rendement est très faible. Le sel se présente alors sous forme d'écailles fines et soyeuses. Il est très instable; il se décompose même spontanément au bout de quelque temps.

Cette facile altérabilité et surtout sa rapide décomposition par les alcalis ont fait échapper sa découverte à Carius[1] et à Endemann[2], qui ont étudié ce corps et son isomère.

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 221.
2. *Ibid.*, t. CXL, p. 333, nouvelle série, t. LXIV.

ÉTHER ÉTHYLSULFUREUX NORMAL

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2S^2H^2O^6$.
At. : $(C^2H^5)^2SO^3$.

Syn.: *Sulfite neutre d'éthyle.*
Il a été découvert par Ebelmen et Bouquet.

PRÉPARATION

On introduit dans une cornue tubulée 500 grammes de chlorure de soufre, on chauffe à 60° et on fait arriver goutte à goutte 180 grammes d'alcool absolu; il se dépose d'abord du soufre, mais quand tout l'alcool est ajouté il finit par se redissoudre et la liqueur redevient limpide. On chauffe alors pendant 1 heure, à 60°, au réfrigérant ascendant, après quoi on distille. Ce qui passe au-dessus de 150° est mis à digérer avec un peu d'alcool absolu et soumis à la distillation fractionnée. (Ebelmen et Bouquet — Warlitz.)

PROPRIÉTÉS

L'éther sulfureux est un liquide limpide, d'une odeur rappelant celle de la menthe, d'une saveur brûlante. Il bout à 161°,3 (Carius). Sa densité est de 1,1063 à 0° (Carius — Pierre) et de 1,085 à 16° (Ebelmen et Bouquet). Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Le chlore l'attaque très vivement, même à la lumière diffuse. A la lumière directe on n'obtient que des produits de destruction de la molécule : sesquichlorure de carbone, chlorure de thionyle et aldéhyde perchloré (Ebelmen et Bouquet).

La potasse en excès le décompose en acide sulfureux et alcool; une quantité insuffisante de potasse donne de l'éthylsulfite de potassium. (Warlitz.)

Chlorure éthylsulfureux normal $(C^4H^4)S^2HClO^4$ (*Chlorure de thionyle-oxéthyle*). — On obtient ce corps en traitant par le perchlorure de phosphore l'éther sulfureux normal. Il bout à 122°. L'eau le décompose en acide chlorhydrique, acide sulfureux et alcool. Chauffé à 180° en tubes scellés avec du perchlorure de phosphore, il donne du chlorure de thionyle, du chlorure d'éthyle et de l'oxychlorure de phosphore (Michaëlis et Schumann). Il est isomérique avec le chlorure éthylsulfureux de Gerhardt et Chancel.

ACIDE ÉTHYLSULFUREUX ISOMÉRIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)S^2H^2O^6$.
At. : $C^2H^5.SHO^3$.

Syn.: *Acide éthylsulfonique, — Acide hyposulféthylique, hydréthylsulfurique, pseudo-éthylsulfureux.*

Découvert par Loewig et Weidmann.

PRÉPARATION

1. On oxyde par l'acide azotique étendu (D = 1,23) le mercaptan ou le sulfure neutre d'éthyle, ou bien le sulfocyanate d'éthyle. On mélange le mercaptan avec de l'acide azotique étendu et on chauffe légèrement le mélange; la réaction est violente : on la continue tant que la liqueur n'est pas homogène et que la matière huileuse[1], plus pesante que l'eau, qui se forme dans les premiers instants, continue à être attaquée. On évapore au bain-marie pour chasser l'acide azotique, on étend d'eau et on sature le résidu par le carbonate de plomb. La liqueur filtrée est évaporée; le sel qui cristallise est redissous dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On évapore de nouveau la partie filtrée au bain-marie (Loewig et Weidmann). Emploie-t-on le sulfocyanate d'éthyle, on suit la même marche, mais en chauffant très doucement au commencement et en opérant au réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction est saturé par du carbonate de baryte; l'éthylsulfite de baryum est converti en acide éthylsulfureux en précipitant sa solution aqueuse par l'acide sulfurique, mettant la partie filtrée en digestion avec du carbonate de plomb, filtrant de nouveau, et décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré, évaporé au bain-marie, fournit l'acide à l'état de pureté. On peut encore oxyder le sulfocyanate d'éthyle par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. (Muspratt.)

Dans ces opérations il se forme beaucoup d'acide sulfurique, et d'autant plus que l'acide azotique est plus concentré, et la réaction plus énergique.

2. On fait réagir, d'après la méthode générale donnée par Strecker, le sulfite de sodium sur l'iodure d'éthyle.

On chauffe une solution concentrée de sulfite de sodium avec de l'iodure d'éthyle en vase clos de 130°-150°; tout l'iodure d'éthyle disparaît sans qu'il se forme de gaz. On évapore le contenu des tubes et on traite le résidu par l'alcool bouillant. Il se dépose par refroidissement des cristaux qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Ce sont des aiguilles soyeuses d'un sel double ayant pour formule $4[(C^4H^4)S^2HNaO^6] + NaI$.

1. Cette matière distillée seule se décompose, elle est entraînée par la vapeur d'eau bouillante. Les oxydants la transforment en acide éthylsulfurique, les réducteurs en mercaptan. Sa composition et sa constitution ont été l'objet de plusieurs travaux qui ne sont point parvenus à élucider cette question.

Pour enlever l'iodure alcalin, on ajoute à la solution du sel du nitrate de plomb, on filtre, on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau, on évapore à siccité, et on épuise le résidu par l'alcool bouillant. Celui-ci laisse déposer par refroidissement des cristaux d'éthylsulfite de sodium identique avec celui que l'on obtient par l'oxydation du mercaptan ou du sulfocyanate d'éthyle. Ce sel de sodium est transformé en sel de plomb, et celui-ci décomposé par l'hydrogène sulfuré comme dans les méthodes précédentes; la solution filtrée est évaporée au bain-marie pour faire cristalliser l'acide éthylsulfureux.

PROPRIÉTÉS.

L'acide éthylsulfureux isomérique est un liquide inodore, d'une consistance huileuse, d'une saveur acide laissant un arrière-goût désagréable. Par le froid il se prend en une masse de cristaux incolores. Sa densité est égale à 1,1712 à 0°. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool; il est très hygrométrique.

Ses propriétés chimiques, comme on l'a déjà vu à propos de l'acide éthylsulfureux normal, le différencient nettement de ce dernier acide; elles le rapprochent plutôt d'un acide sulfoconjugué que d'un éther sulfureux acide.

Il résiste à l'action du chlore. Chauffé pendant 7 heures à 150° avec une quantité de perchlorure d'iode suffisante pour remplacer tous les atomes d'hydrogène par du chlore, il se produit la réaction suivante :

$$(C^4H^4)S^2H^2O^6 + 4\,ICl^3 = C^4Cl^6 + S^2HClO^6 + 5\,HCl + 4\,I.$$

En employant une quantité de chlorure d'iode insuffisante, on obtient un acide éthylsulfureux bichloré $(C^4H^4)S^2Cl^2O^6$. Celui-ci, chauffé pendant 4 heures en tubes scellés à 100° avec de l'ammoniaque, donne de la taurine monochlorée $C^4H^6ClAzS^2O^6$, en beaux cristaux fusibles à 190°-200°. Traité par de l'hydrate de baryte, il fournit un iséthionate de baryum chloré $(C^4H^4)S^2BaClO^8$.

(Spring et Winssinger.)

Le pentachlorure de phosphore (Carius), l'oxychlorure de phosphore (Gerhardt et Chancel) l'attaquent ainsi que ses sels et donnent naissance à du chlorure éthylsulfureux isomérique.

ÉTHYLSULFITES OU ÉTHYLSULFONATES.

L'acide éthylsulfureux ou éthylsulfonique forme des sels qui ont pour formule générale $(C^4H^4)S^2HMO^6$; ils sont souvent accompagnés d'eau de cristallisation.

Ils se préparent en saturant l'acide libre par un carbonate. Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool, plus à chaud qu'à froid. Ils sont beaucoup plus stables que l'acide lui-même. Ils ne sont décomposés ni par l'eau, ni par les alcalis à 100°; ils ne sont décomposés que par une forte élévation de température.

Fondus avec la potasse, ils dégagent de l'éthylène et laissent un résidu de sulfite et de sulfate (Berthelot) :

$$2\,[(C^4H^4)\,S^2HKO^6] + 2\,KHO^2 = 2\,C^4H^4 + S^2K^2O^6 + S^2K^2O^8 + H^2O^2 + H^2.$$

Éthylsulfonate de potassium : $(C^4H^4)\,S^2HKO^6$ *— de sodium :* $(C^4H^4)\,S^2HNaO^6$. *— d'ammonium :* $(C^4H^4)S^2H(AzH^4)O^6$. Ils possèdent ces formules quand ils ont été séchés à 100°. Les deux premiers, chauffés avec de l'iodure de sodium en vase clos, à 140°, reproduisent la combinaison $4\,[(C^4H^4)S^2HMO^6] + MI$ dont nous avons parlé plus haut. Ils sont extrêmement déliquescents.

Éthylsulfonate de calcium : $(C^4H^4)S^2HCaO^6$ (desséché à 100°) ; *— de baryum :* $(C^4H^4)S^2HBaO^6 + 7\,H^2O^2$: tous deux cristallisent en prismes rhomboédriques très déliquescents.

Éthylsulfonate de fer : $(C^4H^4)S^2HFeO^6$; *— de manganèse* $(C^4H^4)S^2HMnO^6$; prismes incolores.

Éthylsulfonate de magnésium : $(C^4H^4)S^2HMgO^6 + xH^2O^2$; *— de cuivre :* $(C^4H^4)S^2HCuO^6 + 5\,H^2O^2$; *— de zinc :* $(C^4H^4)S^2HZnO^6 + 7\,H^2O^2$: cristaux confus difficiles à obtenir bien nets à cause de leur grande solubilité.

Éthylsulfonate de plomb : $(C^4H^4)S^2HPbO^6$ (à 100°) ; *— d'argent :* $(C^4H^4)S^2HAgO^6$.

Éthysulfonate basique de mercure : $(C^4H^4)S^2HHgO^5 + HgO$. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool.

Chlorure éthylsulfureux isomérique $(C^4H^4)S^2HClO^4$ (*Chlorure éthylsulfonique. — Chlorure éthylsulfurique. — Sulfochlorure d'éthyle*).

Préparation. — On distille l'éthylsulfite (éthylsulfonate) de sodium avec l'oxychlorure de phosphore. (Gerhardt et Chancel — Ebelmen et Bouquet.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, légèrement fumant à l'air ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ; il bout à 171° (Gerhardt et Chancel), à 173°,5 (Carius), à 177° (corrigé).

Les alcalis le décomposent en chlorure et éthylsulfonate alcalins. Chauffé avec l'alcool absolu en tubes scellés, il donne un mélange de sulfite neutre d'éthyle et d'éthylsulfonate d'éthyle. Étendu d'éther anhydre et additionné d'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool, il donne (voir plus haut) l'éther éthylsulfonique. L'ammoniaque alcoolique le transforme en éthylsulfonate d'éthylamine ; le sulfite normal d'éthyle donne dans ces conditions du sulfite d'ammoniaque et de l'éthylamine libre (Carius). Le monosulfure de sodium donne avec lui l'acide éthylthiosulfonique $(C^4H^4)S^2H^2O^4S^2$ (Spring). Traité par l'eau et la poudre de zinc, il fournit l'acide éthylsulfinique (Pauly).

ÉTHER ÉTHYLSULFUREUX ISOMÉRIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^5)^2S^2H^2O^6$.
At. : $(C^2H^5)^2SO^3$.

Syn.: *Éther éthylsulfonique,* — *Éthylsulfonate d'éthyle.*

PRÉPARATION

1. On additionne du chlorure éthylsulfureux isomérique, étendu d'éther anhydre, d'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool absolu. On abandonne le mélange à la température ordinaire; au bout de vingt-quatre heures la réaction est complète. Le produit séparé du chlorure de sodium est distillé d'abord au bain d'eau pour enlever l'acide sulfureux l'alcool et l'éther en excès, puis à feu nu de 200° à 220°. On rectifie de nouveau (Carius).

2. On chauffe l'iodure d'éthyle avec le sulfite d'argent. On distille et on rectifie (Michaëlis et Wagner).

PROPRIÉTÉS

Liquide incolore, bouillant à 213°,4 (corrigé). Sa densité est égale à 1,1712 à 0° et à 1,1508 à 24°.

L'hydrate de baryte le transforme en éthylsulfonate (éthylsulfite isomérique) de baryum, tandis que l'éther normal donne du sulfite de baryum et de l'alcool.

L'ammoniaque alcoolique donne, quand on chauffe les deux corps en vase clos à 100°, de l'éthylsulfonate d'éthylamine; l'éther normal fournit dans les mêmes conditions du sulfite d'ammoniaque et de l'éthylamine libre.

(Carius.)

ACIDE ÉTHYLHYPOSULFUREUX.

Form. { Éq. : $(C^4H^5)S^4H^2O^6$.
At. : $C^2H^5SSO^2OH$.

Syn : *Acide éthylthiosulfurique.*

L'acide libre n'a pas été isolé; on ne connaît que le sel de sodium et celui de baryum.

FORMATION. — PRÉPARATION

1. Le sel de sodium prend naissance, entre autres produits, dans l'action de l'iode sur un mélange de mercaptan et de sulfite de sodium (Spring).

2. On le prépare en faisant bouillir pendant une demi-heure au réfrigérant descendant 1 molécule de bromure d'éthyle avec 1 molécule d'hyposulfite de sodium en solution aqueuse. On évapore à siccité; on reprend le résidu par

l'alcool absolu bouillant, qui abandonne par refroidissement des lamelles hexagonales soyeuses ayant la composition d'un éthylhyposulfite de sodium $(C^4H^4)S^4HNaO^6$. (Bunte.)

PROPRIÉTÉS

Ce sel, chauffé à 100°, se décompose en bisulfure d'éthyle et dithionate de sodium : $2[(C^4H^4)S^4HNaO^6] = (C^4H^4)^2H^2S^2 + S^4Na^2O^{12}$; au delà de 100° il se forme de l'acide sulfureux et du sulfate de sodium.

Il résiste assez bien à l'action de l'eau bouillante. La solution additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique se décompose en mercaptan et acide sulfurique : $(C^4H^4)S^4HNaO^6 + H^2O^2 = (C^4H^4)H^2S^2 + S^2H^2O^8$.

Le chlorure mercurique donne dans sa solution alcoolique bouillante la combinaison connue de mercaptide et de chlorure de mercure : $(C^4H^4)S^4HNaO^6 + 2HgCl + H^2O^2 = C^4H^5HgS^2HgCl + HCl + S^2HNaO^8$ (Bunte).

L'amalgame de sodium le transforme en mercaptan et sulfite alcalin (Otto). Le perchlorure de phosphore donne naissance à un chlorure peu stable $(C^4H^4)S^2HClO^4$ qui se dédouble très rapidement, surtout à chaud, en bisulfure d'éthyle, acide sulfureux et chlorure de sulfuryle (Spring). Cette décomposition, d'après Ramsay, a lieu sans formation de chlorure de sulfuryle et se complique de produits huileux non étudiés.

L'éthylhyposulfite de baryum : $(C^4H^4)S^2HBaO^6 + H^2O^2$ se prépare comme le précédent; il jouit des propriétés analogues (Smith).

Certains chimistes envisagent l'acide hyposulfureux comme de l'acide sulfurique dont deux équivalents d'oxygène sont remplacés par une quantité équivalente de soufre; ils rangent alors la combinaison précédente $(C^4H^4)S^2H^2O^6S^2$ parmi les dérivés thioniques de l'acide sulfurique.

ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE.

Form. { Éq. : $(C^4H^4)S^2H^2O^8$
At. : $C^2H^6SO^4$.

Syn. : *Acide sulfovinique.*

HISTORIQUE [1]

La découverte de l'acide sulfovinique et des sulfovinates est due à Dabit, qui fut conduit par sa théorie sur l'éther à chercher dans les résidus de la préparation de ce corps un acide moins oxygéné que l'acide sulfurique. En traitant ces résidus par le carbonate de chaux ou de baryte, il obtint des sulfates insolubles et des sels solubles dans l'eau et l'alcool, qu'on désigna plus tard sous le nom de sulfovinates, et dont il retira l'acide.

Dix-huit ans après, Sertürner reprit cette étude, et décrivit, mais d'une

1. Nous rappelons seulement les travaux relatifs à sa découverte et à sa composition ; l'histoire des théories actuellement admises sur sa constitution et sur le rôle qu'il joue dans la formation de l'éther a été retracée en détail à propos de la théorie de l'éthérification.

façon un peu obscure, trois variétés d'acide sulfovinique qu'il retirait lui aussi des résidus de l'éthérification, et qui avaient subi plus ou moins l'action de la chaleur. Vogel, préparant directement l'acide sulfovinique par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, sans passer par la préparation de l'éther, nia l'existence de plusieurs acides sulfoviniques.

Ce qui embarrassait les chimistes, c'était la présence de l'eau de cristallisation qui accompagne les sulfovinates de baryte ou de chaux, et qu'on ne peut leur enlever sans les décomposer.

Ce fut Hennel qui, en opérant sur le sulfovinate de potasse, lequel cristallise sans eau, fit la première analyse rigoureuse de ce sel, et fixa définitivement la formule de l'acide sulfovinique. Sérullas, Liebig et Wöhler ne firent que confirmer les résultats de ses observations.

FORMATION

1. L'acide éthylsulfurique se forme par l'union directe de l'éthylène et de l'acide sulfurique : $C^4H^4 + S^2H^2O^8 = (C^4H^4)S^2H^2O^8$.

Hennel, en saturant par le carbonate de potasse un échantillon d'acide sulfurique auquel Faraday avait fait absorber 80 fois son volume d'éthylène et en épuisant ensuite le produit par l'alcool, obtint un sel qu'il identifia avec le sulfovinate de potasse. Il régnait néanmoins beaucoup d'incertitude sur la nature de cette combinaison, qui, suivant la pureté de l'éthylène et la concentration de l'acide sulfurique, donne des produits très divers.

Cette réaction importante mène à la synthèse de l'alcool. Elle a été réalisée pour la première fois, d'une façon nette, par Berthelot, qui a fixé les conditions spéciales et délicates dans lesquelles il convient d'opérer. (Voir *Carbures d'hydrogène*, p. 191.)

2. Il se forme encore dans les équilibres éthérés qui s'établissent au sein des mélanges d'acide sulfurique et d'alcool. L'étude de cette réaction a été faite dans la première partie de cet ouvrage (Voy. *Généralités*, p. 60), tant au point de vue général de l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'alcool dans diverses conditions, qu'au point de vue particulier de la préparation de l'acide sulfovinique effectuée en faisant réagir l'un sur l'autre l'alcool et l'acide concentré employés à volumes égaux.

3. Lorsqu'on fait réagir le chlorure de soufre sur l'alcool, il se forme, outre les acides sulfureux et chlorhydrique et les éthers sulfhydriques, une petite quantité d'acide sulfovinique (Carius — Heusser).

4. Lorsqu'on traite la chlorhydrine sulfurique S^2HClO^6 bien refroidie par de l'alcool absolu ajouté goutte à goutte, il se forme, contrairement aux assertions de Baumstark, d'Orlowski, de Mazurowska, de Behrend, de l'acide sulfovinique avec production d'acide chlorhydrique; si, au lieu de refroidir pendant que la réaction s'effectue, on laisse la masse s'échauffer, il se forme du chlorure éthylsulfurique ou éther chlorosulfurique en assez grande quantité (Claesson).

5. Il se forme enfin, quand on chauffe à 150°-180° en vase clos l'éther ordinaire avec des traces d'acide sulfurique et d'eau (Erlenmeyer), ou lorsqu'on

chauffe l'acide sulfurique monohydraté auquel on a fait absorber des vapeurs d'éther (Hennel — Magnus — Sérullas).

PRÉPARATION

On mélange volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'alcool à 90°, en versant peu à peu l'acide dans l'alcool placé lui-même dans un vase qu'on refroidit sous un courant d'eau. On porte le mélange à 100° pendant quelques heures, puis on le verse goutte à goutte dans 30 à 40 fois son poids d'eau, en évitant autant que possible toute élévation de température. On sature la liqueur par du carbonate de baryte précipité, jusqu'à réaction alcaline. On filtre pour séparer le sulfate de baryte provenant de l'excès d'acide sulfurique employé; l'éthylsulfate de baryte, qui est soluble, reste dans la liqueur. On évapore celle-ci au bain d'eau, en présence d'un peu de carbonate de baryte destiné à saturer au fur et à mesure de sa formation l'acide sulfurique que met en liberté la décomposition du sulfovinate par l'eau chaude. Quand la liqueur est devenue presque sirupeuse, on la filtre chaude et on achève de l'évaporer au bain-marie, ou mieux dans le vide sec, jusqu'à cristallisation.

On obtient ainsi le sulfovinate de baryte. Pour préparer l'acide sulfovinique, on décompose ce sel dissous dans l'eau par une quantité calculée d'acide sulfurique étendu. On filtre, et on évapore dans le vide, au-dessus de vases renfermant des substances avides d'eau.

On peut encore remplacer le carbonate de baryte par celui de plomb, décomposer l'éthylsulfate de plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporer la solution comme précédemment.

PROPRIÉTÉS

L'acide éthylsulfurique concentré dans le vide se présente sous forme d'un liquide sirupeux, incolore, très difficile à obtenir absolument pur et exempt d'acide sulfurique, car il se décompose spontanément même dans le vide en acide sulfurique et alcool.

Lorsqu'on le fait bouillir avec 15 à 20 fois son poids d'eau, il se décompose en acide sulfurique et en alcool : cette réaction constitue la deuxième phase de la synthèse de l'alcool opérée par Berthelot. Chauffé avec le quart de son poids d'eau seulement, il donne naissance à de l'éther ordinaire : $2(C^4H^4)S^2H^2O^8 + H^2O^2 = (C^4H^4)C^4H^6O^2 + S^2H^2O^8$; avec l'alcool, à 140° en vase clos il fournit de l'acide sulfurique et de l'éther.

Chauffé seul à une température peu élevée, il donne de l'éther ordinaire et de l'acide sulfurique mélangé d'eau ; à une haute température il donne de l'éthylène, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et différents carbures polyéthyléniques.

ÉTHYLSULFATES

L'acide éthylsulfurique est monobasique. Il forme des sels nombreux et bien définis qui ont pour formule générale $(C^4H^4)S^2HMO^8$.

Les éthylsulfates se préparent : soit directement en saturant par un carbonate

le produit brut de la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool, soit en dissolvant l'oxyde de métal dans l'acide libre, soit par double décomposition.

Ils sont tous solubles dans l'eau; ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux sont aussi solubles dans l'alcool; ils sont nacrés, gras au toucher; ils cristallisent avec des quantités d'eau variables, celui de potassium seul est anhydre.

Lorsque leur solution est soumise à une ébullition prolongée, ils se décomposent en sulfates et alcool.

A la distillation sèche ils donnent les mêmes produits que l'acide sulfovinique et, en plus, de l'éther sulfurique neutre en laissant un résidu de sulfate mélangé de charbon.

Distillés avec un hydrate alcalin sec ou avec un acide étendu, ils fournissent de l'alcool; avec de l'acide sulfurique étendu d'un quart de son poids d'eau, un mélange d'alcool et d'éther. L'ammoniaque alcoolique réagit sur le sulfovinate de potasse à 250° en donnant naissance à de l'éthylamine (Berthelot — Erlenmeyer); le carbonate d'ammoniaque agit de même (Schmidt). L'acide chlorhydrique gazeux et sec l'attaque à peine à la température ordinaire; à 80° l'attaque commence et à 200° elle est complète: il se forme du chlorure d'éthyle et du sulfate de potassium (Kœhler).

Le sulfovinate de baryum chauffé avec le sulfate d'ammoniaque fournit des produits très complexes : éthylamines, carbylamines, acides sulfureux, sulfurique et carbonique, éthylène, mercaptan (Kœhler).

Les sulfovinates se prêtent merveilleusement aux doubles décompositions de la chimie organique; on en rencontre à chaque instant des exemples dans la préparation des éthers, surtout lorsqu'il s'agit des éthers d'acides bibasiques ou des éthers mixtes renfermant deux radicaux d'alcool.

Leur étude cristallographique est due principalement à Schabus[1].

Éthylsulfate de potassium: $(C^4H^4)\,S^2HKO^8$.

Il est anhydre, inaltérable à l'air sec, déliquescent dans l'air humide. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans 0p,8 d'eau à 17°. Il cristallise dans le système clinorhombique.

Notation[2] $= a : b : c :: 1 : 0,6149 : 0,5730$. — Angles : $ab = 80°,27'$; $m : m = 86°,53'$; $e'e' = 60°,30'$; $p : m = 96°,33'$. (Schabus — Marignac.)

Éthylsulfate de sodium : $(C^4H^4)\,S^2HNaO^2 + H^2O^2$. Tables hexagonales efflorescentes, fusibles à 86°.

Éthylsulfate d'ammonium : $(C^4H^4)\,S^2H\,(AzH^4)\,O^8$. Cristaux anhydres, fusibles à 62°, déliquescents, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. (Regnault.)

Éthylsulfate de calcium : $(C^4H^4)\,S^2HCaO^8 + HO$. Il cristallise en tables hexa-

1. Schabus, *Bestimm. der Krystalgest.* in *Chem. laborat. erzeugner Producte.* Wien, 1855.
2. $a =$ axe principal; $b =$ diagonale oblique; $c =$ diagonale horizontale; $m : m =$ inclinaison des faces dans le plan de la diagonale oblique et de l'axe principal. — Le reste de la notation est conforme à l'habitude.

gonales qui paraissent être isomorphes avec le sel de baryum. Il est soluble dans 0p,8 d'eau à 17°, dans 0p,63 à 30° et en toutes proportions dans l'eau bouillante; il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé, il perd son eau de cristallisation à 80° et commence à se décomposer à 120°.

Éthylsulfate de strontium : $(C^4H^4)\ S^2HSrO^8$. Gros cristaux très solubles dans l'eau.

Éthylsulfate de lithium : $(C^4H^4)\ S^2HLiO^8 + H^2O^2$. Mêmes propriétés que le précédent.

Éthylsulfate de baryum : $(C^4H^4)\ S^2HBaO^8 + HO$. Il est isomorphe avec le méthylsulfate. Il est soluble dans 0p,92 d'eau à 17°; il se dissout légèrement dans l'alcool. Le sel anhydre ne se décompose pas à 100°, mais le sel hydraté se décompose légèrement à cette température.

Notation $= a : b : c :: 1 : 0{,}9790 : 0{,}8229$.— Angles : $ab = 84°, 38' — 85° — 84°,50'$; $m : m = 80°,20' — 80°,10'$; $m : p = 93°,26' — 93°$; $b\ ^1/_2\ b\ ^1/_2 = 96°,44'$; $h'o' = 121°,18'$. (Schabus — Villiers.)

Éthylsulfate de magnésium : $(C^4H^4)\ S^2HMgO^8 + H^2O^2$. Très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Éthylsulfate de zinc : $(C^4H^4)\ S^2HZnO^8 + HO$. Très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Éthylsulfate de cadmium: $(C^4H^4)\ S^2HCdO^8 + HO$. Mêmes propriétés que le précédent.

Éthylsulfate de nickel : $(C^4H^4)\ S^2HNiO^8 + HO$. Cristaux rouges très foncés; très altérables à l'air.

Éthylsulfate de cobalt : $(C^4H^4)\ S^2HCuO^8 + HO$. Cristaux verts grenus.

Éthylsulfate de manganèse : $(C^4H^4)\ S^2HMnO^8 + H^2O^2$. Cristaux couleur aurore.

Éthylsulfate de cuivre : $(C^4H^4)\ S^2HCuO^8 + H^2O^2$. Prismes droits droits à base rectangle, d'un beau bleu.

Éthylsulfate de plomb : $(C^4H^4) S^2HPbO^8 + HO$. Tables transparentes, incolores. Mis en digestion avec l'oxyde de plomb, il donne un sous-sel incristallisable.

Éthylsulfate d'argent : $(C^4H^4)\ S^2HAgO^8 + H^2O^2$. Petites paillettes brillantes.

Les éthylsulfates de cadmium, de nickel, de cobalt, de manganèse, de cuivre, de plomb, d'argent sont solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther.

Les éthylsulfates d'aluminium, de mercure, de fer, d'uranium, sont très déliquescents, ils n'ont pas été préparés dans un état qui permît de déterminer leur eau de cristallisation : anhydres et amorphes, ils ont la formule générale des éthylsulfates.

ÉTHER SULFURIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2S^2H^2O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2SO^4$.

Syn. : *Sulfate neutre d'éthyle.*

HISTORIQUE. — FORMATION

Ce corps prend naissance dans la réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool et sur l'éther ainsi que dans les équilibres qui s'établissent de 0° à 100° dans les mélanges d'acide sulfurique et d'alcool. La matière décrite par Paracelse et Valérius Cordus sous le nom d'huile douce de vitriol, le produit accessoire de la préparation de l'éther appelé huile douce ou huile pesante de vin, sont des mélanges d'éther sulfurique neutre et de carbures polyéthyléniques. Son existence dans l'huile douce de vin paraît avoir été démontrée par Sérullas, qui en retira un carbure ayant la composition du gaz oléfiant et une huile solidifiable par un refroidissement énergique qu'il représente par de l'acide sulfovinique uni à du gaz oléfiant : $C^4H^4 + C^4H^4S^2H^2O^8$, combinaison qu'il incline à regarder comme un véritable éther composé formé par l'union d'un oxacide et d'un carbure d'hydrogène, suivant la théorie ayant cours à cette époque. Toutefois il ne l'a point isolé. Il a été réellement préparé pour la première fois par Wetherill en 1848. Il est bien connu surtout depuis les travaux de Claesson et de Villiers.

PRÉPARATION

1. On entoure d'un mélange de glace et de sel marin un ballon contenant de l'éther pur, et l'on y fait arriver les vapeurs de l'anhydride sulfurique, telles que les dégage l'acide sulfurique de Nordhausen. Lorsque le liquide a pris une consistance sirupeuse, on l'agite avec une fois son volume d'éther et quatre fois son volume d'eau. Le mélange se sépare en deux couches : la couche inférieure fort acide renferme de l'acide sulfurique et de l'acide iséthionique ; la couche supérieure renferme le sulfate d'éthyle dissous dans l'éther. On sépare ce liquide éthéré et on l'agite d'abord avec un lait de chaux pour enlever l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, puis avec de l'eau ; ensuite, on chasse l'éther par distillation, on lave le résidu avec une petite quantité d'eau qu'on enlève avec des bandes de papier à filtre et on le sèche dans le vide sur l'acide sulfurique. (Wetherill.) Ce mode de préparation donne naissance aux acides éthionique et iséthionique ainsi qu'à leurs éthers éthyliques, en proportion assez consi-

dérable (Erlenmeyer); de plus le rendement est faible et la purification de l'éther difficile.

2. On mélange molécules égales d'acide sulfurique et d'alcool absolu : le produit est dilué d'abord au moyen de glace pour éviter toute élévation de température, puis d'eau : ce liquide est épuisé par agitation avec du chloroforme qui abandonne le sulfate neutre d'éthyle par évaporation. En employant 400 grammes d'alcool on peut obtenir environ 25 grammes d'éther neutre (Claesson).

3. On chauffe l'acide éthylsulfurique à 140° degrés dans le vide; le rendement est très faible, car l'acide sulfurique mis en liberté détruit l'éther neutre formés

$$2\,[C^4H^4(S^2H^2O^8)] = (C^4H^4)^2S^2H^2O^8 + S^2H^2O^8.$$

(Claesson.)

4. On verse goutte à goutte de l'alcool absolu dans du chlorure éthylsulfurique ou éther chlorosulfurique[1]. La réaction se passe ainsi théoriquement (le rendement est d'environ 20 pour 100) :

$$\underbrace{C^4H^4(S^2HClO^6)}_{\text{Éther chlorosulfurique.}} + \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2S^2H^2O^8}_{\text{Éther sulfurique neutre.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} :$$

Il se forme en outre de l'éther éthylique, du chlorure d'éthyle et de l'acide sulfovinique. (Behrend.)

Si, au contraire, on versait le chlorure dans l'alcool, l'inverse aurait lieu : la production du sulfate neutre d'éthyle serait presque nulle :

$$2\,[C^4H^4\,(S^2HClO^6)] + 3\,[C^4H^4\,(H^2O^2)] = C^4H^4\,(C^4H^6O^2) + C^4H^4\,(HCl) + 2\,[C^4H^4\,(S^2H^2O^8)] + HCl.$$

(Claesson.)

5. On chauffe à 150°, en tubes scellés, pendant trois heures, du sulfate d'argent avec de l'iodure d'éthyle additionné d'éther anhydre et d'une petite quantité d'alcool absolu ; le rendement est presque théorique. (Stempnewski.)

6. Enfin le procédé qui permet d'obtenir le plus facilement le plus grand rendement a été donné par Villiers.

On mélange un volume d'alcool absolu avec deux volumes d'acide sulfurique concentré; on distille ce mélange lentement dans le vide. En opérant sur 200 grammes d'alcool absolu, il faut environ un jour pour bien mener l'opération; la fin est annoncée par la production d'une mousse abondante. Le liquide distillé se partage en deux couches; l'inférieure est l'éther neutre. On la rectifie dans le vide en rejetant les premières gouttes qui entraînent un peu d'acide sulfureux et d'eau qu'il a pu dissoudre. On peut obtenir ainsi 25 à 30 grammes d'éther neutre. Lorsqu'il est absolument pur, si on veut le recti-

1. Ce corps est obtenu, d'après Claesson, en faisant réagir la chlorhydrine sulfurique ou l'acide chlorhydrosulfurique S^2HClO^6 sur l'alcool suivant l'équation

$$C^4H^6O^2 + S^2HClO^6 = C^4H^4(S^2HClO^6) + H^2O^2,$$

et non pas le chlorure de sulfuryle $S^2O^4Cl^2$ sur l'alcool, comme l'avait avancé Behrend, qui formulait ainsi la réaction :

$$C^4H^6O^2 + S^2O^4Cl^2 = HCl + C^4H^4(S^2HClO^6).$$

fier, il est inutile de recourir à la distillation sous pression réduite, car il bout à 208° sous la pression ordidaire, sans décomposition. (Villiers.)

PROPRIÉTÉS

L'éther sulfurique neutre est un liquide incolore, huileux, d'une odeur rappelant celle de la menthe. Sa densité est de 1,184 à 19°. Il bout à 208° sous la pression ordinaire (Villiers); s'il est parfaitement pur, il ne se décompose pas; sinon, il est absolument nécessaire pour le rectifier d'opérer sous pression réduite. (Claesson.)

Il bout à 120° sous la pression de 0m,045mm.
— à 118° — 0m,040mm.
— à 115°,5 — 0m,035mm.
— à 113°,5 — 0m,031mm. (Villiers.)

Il cristallise et fond à la température de —24° à — 25° (Villiers). Il est insoluble dans l'eau et se décompose très lentement à son contact; à l'ébullition, la saponification est rapide, elle se fait en deux phases bien distinctes; il se forme de suite de l'acide sulfovinique et au bout de quelques instants de l'acide sulfurique et de l'alcool. L'alcool le décompose rapidement à chaud en produisant de l'acide éthylsulfurique et de l'éther éthylique. (Claesson.)

$$(C^4H^4)^2S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(S^2H^2O^8) + C^4H^4(C^4H^6O^2).$$

L'eau de baryte chaude lui fait subir immédiatement la même décomposition que l'eau bouillante. (Villiers.)

Le gaz ammoniac sec est absorbé en grande quantité par le sulfate neutre d'éthyle sans qu'il se produise ni alcool ni eau ; Strecker avait donné au produit de cette réaction le nom de *sulféthamate d'ammoniaque*, sel dont l'acide libre se dédoublait sous l'influence des acides étendus en acide sulfovinique, éthylamine et autres produits non étudiés.

Cette question a été reprise et élucidée par Claesson et Lundwall. Le sulfate d'éthyle est dissous dans la benzine et saturé par un courant de gaz ammoniac sec. Il se forme deux couches : la couche inférieure, qui se solidifie par la dessiccation, est distillée avec de l'hydrate de potasse. Le liquide distillé est dissous dans l'acide chlorhydrique; les chlorures séparés par l'alcool fournissent de l'ammoniaque et de l'éthylamine. Le résidu de la distillation est saturé par l'acide carbonique, évaporé et repris par l'alcool; il fournit ainsi du carbonate de tétréthylammonium. L'action de l'ammoniaque donne donc naissance aux éthylsulfates d'ammoniaque, d'éthylamine et de tétréthylammonium. La réaction peut se représenter ainsi :

$$5\underbrace{[(C^4H^4)^2S^2H^2O^8]}_{\text{Sulfate neutre d'éthyle.}} + \underbrace{5AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = 3\underbrace{[(C^4H^4)S^2H(AzH^4)O^8]}_{\text{Éthylsulfate d'ammoniaque.}} +$$

$$+ \underbrace{(C^4H^4)S^2H[C^4H^7Az]O^8}_{\text{Éthylsulfate d'éthylamine}} + \underbrace{(C^4H^4)S^2H[(C^4H^5)^4Az]O^8}_{\text{Éthylsulfate de tétréthylamomnium.}}$$

(Claesson et Lundwall.)

ACIDE ISÉTHIONIQUE

Form. { Éq.: $C^4H^4.S^2H^2O^8$.
At. : $C^2H^5.SO^3.OH$.

Syn. : *Acide hydroxéthylène-sulfureux.* — *Acide éthylénosulfurique.* — *Acide glycolmonosulfureux.*

HISTORIQUE

En 1818, quand les expériences de Dabit étaient à peu près oubliées, Sertürner décrivit trois acides résultant de l'union réciproque de l'acide sulfurique et de l'alcool. Il appela protoéthionique l'acide éthylsulfurique, et deutoéthionique, tritoéthionique, deux autres acides dont l'existence parut tellement incertaine qu'on y fit peu d'attention. Magnus reprit ces expériences et retrouva deux corps présentant quelque analogie avec ceux décrits par Sertürner. Il nomma l'un acide éthionique, l'autre acide iséthionique et démontra que ce dernier était isomère avec l'acide éthylsulfurique.

L'anhydride éthionique $C^4H^4.2S^2O^6$ (sulfate de carbyle de Regnault), ainsi que l'acide éthionique $C^4H^4,2S^2O^6.H^2O^2$ sont des dérivés sulfuriques de l'éthylène; leur description figure à l'histoire chimique de ce carbure. (Voir *Encyclopédie chimique*, Bourgoing, *Carbures d'hydrogène*, p. 191.)

L'acide iséthionique n'est pas à proprement parler un éther; c'est plutôt un acide éthyléno-sulfurique comparable à l'acide benzino-sulfurique (Berthelot), ou un éther sulfureux acide du glycol (Carius). Néanmoins, nous le décrirons ici à cause de son origine et de ses modes de formation[1].

1. On a décrit d'autres isomères des acides éthioniques et iséthionique, mais leur existence n'est plus admise aujourd'hui.

C'est ainsi que l'acide *méthionique* décrit par Liebig et par Wettberill n'est autre que l'acide éthionique de Magnus. (Gerhardt.)

L'acide *althionique* de Regnault est identique avec l'acide iséthionique. (Magnus.)

Quant à l'acide parathionique de Gerhardt, il n'existe pas (Erlenmeyer). Claesson a donné une explication très plausible du phénomène qui a pu induire ce savant en erreur. Lorsqu'on sature par le carbonate de baryum l'acide étylsulfurique brut (mélange d'alcool et d'acide sulfurique), et qu'on chauffe la solution filtrée, on observe au-dessous de 100° la formation d'un précipité de sulfate de baryum; la solution filtrée une seconde fois et chauffée de nouveau ne présente plus le même phénomène. Gerhardt avait expliqué ce fait en admettant l'existence d'un acide paraéthionique isomérique avec l'acide éthylsulfurique et beaucoup moins stable que lui.

Or l'acide sulfovinique brut contient une certaine quantité de sulfate neutre d'éthyle qui n'est pas saponifié par le carbonate de baryum, et, par suite de la décomposition de cet éther sous l'action de l'eau chaude, il se produit d'abord de l'acide sulfovinique libre peu stable à lcet état, puis de l'acide sulfurique qui précipite une quantité équivalente de baryte. Une fois a saponification achevée, la solution ne peut plus présenter ce phénomène.

FORMATION

L'acide iséthionique se forme dans un très grand nombre de réactions.

1. Il se rencontre avec l'acide éthionique dans les résidus de la préparation de l'éther. (Sertürner, Magnus.)

2. En faisant bouillir avec de l'eau l'acide éthionique, celui-ci se décompose en acide sulfurique et acide isethionique. (Magnus.)

$$C^4H^4.S^2O^6.H^2O^2 + H^2O^2 = (C^4H^4)S^2H^2O^8 + S^2H^2O^8.$$

L'anhydride de l'acide éthionique se préparant lui-même au moyen de l'éthylène et de l'anhydride sulfurique, on a été amené à considérer l'acide isethionique comme un dérivé éthylénique analogue aux acides sulfoconjugués.

3. L'éther sulfhydrique acide du glycol $C^4H^2(H^2O^2)(H^2S^2)$ est oxydé par l'acide azotique, et, fixant $3O^2$, se transforme presque intégralement en acide isethionique. (Carius.)

$$(C^4H^2)(H^2O^2)(H^2S^2) + 3O^2 = (C^4H^2)(H^2O^2)(S^2H^2O^6) = (C^4H^4)S^2H^2O^8.$$

4. La chlorhydrine acide du glycol $(C^4H^2)(H^2O^2)(HCl)$ chauffée avec le sulfite neutre de sodium (méthode de Strecker) fournit l'iséthionate de sodium. (Collmann.)

$$(C^4H^2)(H^2O^2)(HCl) + S^2Na^2O^6 = (C^4H^2)(H^2O^2)(S^2HNaO^6) + NaCl$$
$$= (C^4H^4)(S^2HNaO^8) + NaCl.$$

5. Cette fixation de l'acide sulfureux peut même s'effectuer directement sur l'oxyde d'éthylène; en chauffant celui-ci avec du sulfite acide de sodium en vase clos, à 100°, pendant plusieurs heures, on obtient l'iséthionate de sodium. (Erlenmeyer et Darmstaedter.)

$$C^4H^4O^2 + S^2HNaO^6 = (C^4H^4)S^2H^2O^8$$
$$C^4H^2(H^2O^2) + S^2HNaO^6 = (C^4H^2)(H^2O^2)(S^2HNaO^6) = (C^4H^4)S^2H^2O^8.$$

Les réactions (3), (4) et (5) ont conduit un certain nombre de chimistes considérer l'acide isethionique comme l'éther sulfureux acide du glycol ou son isomère.

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)}_{\text{Glycol.}} \qquad \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(S^2O^2O^6)}_{\text{Acide iséthionique.}}$$

6. On mélange l'éthylsulfate de baryum avec son poids d'anhydride sulfurique; il se dégage beaucoup d'acide sulfureux et la masse se charbonne. La réaction calmée, on chauffe au bain-marie pour chasser l'acide sulfureux et l'excès d'anhydride sulfurique; on étend d'eau et on fait bouillir pour décomposer le reste de l'acide éthylsulfurique et l'acide éthionique qui aurait pu se former; on neutralise par le carbonate de baryte, on filtre et on évapore pour avoir des cristaux d'iséthionate de baryum. (Mèves.)

7. L'éther ordinaire, par l'action prolongée de l'acide sulfurique concentré donne des traces d'acide isethionique. (Gerhardt.)

8. En faisant réagir à froid l'éther chlorhydrique sur l'anhydride sulfurique, il se produit de l'éther chlorosulfurique, de l'acide éthylchlorosulfureux et en même temps de l'acide iséthionique. (Müller, Purgold.)

PRÉPARATION

On le prépare en dirigeant lentement les vapeurs de l'anhydride sulfurique dans de l'alcool absolu maintenu dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, de manière à obtenir un liquide jaunâtre et huileux; puis on y ajoute de l'eau et on fait bouillir pendant quelque temps. On sature la liqueur par du carbonate de baryte, on filtre et on évapore au bain-marie. Si l'ébullition n'était pas assez prolongée, on obtiendrait de l'éthionate et pas d'iséthionate. Si l'on emploie l'éther au lieu de l'alcool dans cette préparation, il faut précipiter le produit brut par de l'eau, enlever le liquide huileux qui se sépare et opérer sur la dissolution comme précédemment.

Pour obtenir l'acide iséthionique, on décompose avec précaution le sel de baryte par une dose convenable d'acide sulfurique étendu, et l'on évapore le liquide filtré, d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide sur l'acide sulfurique. (Magnus.)

PROPRIÉTÉS

L'acide iséthionique est un liquide sirupeux; il commence à se décomposer à partir de 150°, mais si on le soumet à une chaleur prolongée au-dessous de cette température, il finit néanmoins par s'altérer.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau ou des alcalis, on n'arrive pas à en régénérer l'alcool.

Fondu avec la potasse, il se décompose en acétylène, acide sulfureux, acide sulfurique et hydrogène, avec des traces de phénol. (Berthelot.)

$$2[C^4H^5KS^2O^8] + 2KHO^2 = 2C^4H^2 + S^2K^2O^6 + S^2K^2O^8 + 3H^2O^2 + H^2.$$

Oxydé par l'acide chromique, il se transforme en acide sulfacétique; on opère en solution aqueuse à la température du bain-marie. (Carl.)

L'acide iséthionique est diatomique, monobasique et monoalcoolique. Comme tel, il forme des dérivés variés : anhydride, chlorure acide, éther, sels.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE ISÉTHIONIQUE

Anhydride iséthionique. $C^4H^4S^2O^6$. On dirige un courant d'éthylène dans le chlorure de sulfuryle; la température s'élève et il se dégage de l'acide chlorhydrique. A la fin on chauffe à 80°, il se forme une huile épaisse au sein de laquelle cristallise l'anhydride iséthionique, sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 240° et transformables par l'eau bouillante en acide iséthionique. Les autres produits de la réaction sont peu connus. (Baumstarck.)

Chlorure iséthionique. $C^4H^4S^2Cl^2O^4$ (*Chlorure chloréthylsulfureux. — Sulfo-*

chlorure d'éthyle chloré). On fait réagir 1 molécule d'iséthionate de potasse sur 2 molécules de perchlorure de phosphore.

$$C^4H^6S^2O^8 + 2PCl^5 = 2PO^2Cl^3 + C^4H^4S^2Cl^2O^4$$

La réaction apaisée, on distille en recueillant ce qui passe vers 200°.

C'est un liquide oléagineux, d'une odeur irritante, bouillant vers 250°. L'eau bouillante le décompose en donnant naissance à l'acide chloréthylsulfureux, dérivé important qui mène à la synthèse de la taurine (voy. ce mot).

Pour cela on transforme le produit brut qui résulte de l'action de l'eau sur le chlorure iséthionique en chlorétylsulfite d'argent au moyen du carbonate d'argent; on chasse l'argent par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on évapore comme pour l'acide iséthionique. L'acide chloréthylsulfureux est ensuite chauffé à 100° avec de l'ammoniaque; il donne ainsi la taurine qui est non pas l'iséthionamide comme le pensait Strecker, mais son isomère. (Kolbe.)

$$\underbrace{C^4H^5ClS^2O^6}_{\text{Acide chloro-éthylsulfureux.}} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}}$$

De plus, l'action de la chaleur sur l'iséthionate d'ammoniaque ne donne pas de taurine comme on le verra plus bas. (Carl.)

Éther iséthionique. $(C^4H^4)C^4H^6S^2O^8$. On fait réagir l'éthylate de sodium sur le chlorure iséthionique. Il constitue des cristaux blancs, déliquescents, peu solubles dans l'alcool absolu, très instables. (Buchanan.)

Iséthionates. — Les iséthionates ont pour formule $C^4H^5MO^8$. Ils se préparent au moyen de l'iséthionate de baryum et d'un sulfate soluble. Presque tous cristallisent anhydres de leur solution dans l'eau. Ce qui les distingue des sulfovinates c'est qu'ils sont beaucoup plus stables. Ainsi les alcools en solution concentrée ne les saponifient pas, même à 100°; on peut les chauffer jusqu à 300° sans qu'ils se décomposent.

Iséthionate de potassium. $C^4H^5KS^2O^8$. Prismes rhomboïdaux solubles dans l'eau et l'alcool bouillant. On a vu plus haut l'action de la potasse fondante et du perchlorure de phosphore. L'anhydride sulfurique le transforme en un isomère de l'acide éthionique : l'acide oxyéthylène-disulfurique. (Mèves.)

Iséthionate d'ammoniaque. $C^4H^5(AzH^4)S^2O^8$. Octaèdres fusibles à 120°-130°. Ce sel, chauffé à 200°, se transforme d'après Strecker en iséthionamide. D'après Karl, il se formerait, au bout de sept heures de chauffe à 210°-220°, le sel biammoniacal de l'acide diiséthionique et pas d'iséthionamide (nous avons vu plus haut comment se formait la taurine qu'on regardait autrefois comme l'amide iséthionique). Ce nouveau sel cristallise de l'alcool bouillant en lames nacrées, à deux axes optiques, fusibles à 196°-198°. Carl le considère comme n'étant pas un amide; il lui donne pour formule $C^8H^8(AzH^4)^2S^4O^{14}$. Il se forme en

même temps un autre sel ammoniacal $C^8H^{15}AzS^2O^{14}$ de constitution inconnue. (Carl.)

Iséthionate de baryum. $C^4H^5BaS^2O^8$. Tables hexagonales transparentes, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, fusibles vers 300°.

Maintenu pendant trente-six heures à 200°, il se décompose avec formation de sulfate, carbonate, sulfacétate et diiséthionate de baryum. Celui-ci qui possède une formule analogue à celle du sel ammoniacal $C^8H^8Ba^2S^2O^{14}$ se purifie de même; l'acide qui lui correspond $C^8H^{10}S^2O^{14} = 2C^4H^6S^2O^8 - H^2O^2$ est un liquide sirupeux dont les propriétés sont peu connues. (Carl.)

Iséthionate de cuivre. $C^4H^5CuS^2O^8 + H^2O^2$. Prismes orthorhombiques d'un vert pâle. Chauffé à 140°, il perd son eau de cristallisation et se transforme en sel anhydre blanc.

ÉTHER ÉTHYLCHLOROSULFURIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)S^2HClO^6$.
At. : $C^2H^5O.SO^2.Cl$.

Syn. : *Chlorure éthylsulfurique. — Sulfochlorure d'éthyle. — Chlorosulfate d'éthyle.*

FORMATION. — PRÉPARATION

Ce corps est comparable à l'éther chlorocarbonique. Il a été découvert par Williamson.

1. On fait passer un courant de vapeur d'éther chlorhydrique sur de l'anhydride sulfurique refroidi à 0° (Williamson). On verse le magma goutte à goutte dans une grande quantité d'eau à 0°; à la partie inférieure du vase se rassemble une huile lourde qu'on lave à l'eau glacée et qu'on sèche sur du chlorure de calcium fondu ou sur de l'anhydride phosphorique. (Purgold.)

$$C^4H^5Cl + S^2O^6 = (C^4H^4)S^2HClO^6.$$

Si cette réaction s'effectue sans qu'on prenne soin de refroidir, on constate que les eaux de lavage renferment des quantités notables d'acide iséthionique. (M. Müller.)

2. On fait absorber l'éthylène par l'acide chlorosulfurique; on obtient un liquide qu'on rectifie à plusieurs reprises dans le vide, jusqu'à ce qu'il distille à 93°-95° sous une pression de 0,100mm de mercure. (M. Müller.)

3. Il se produit dans l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'éther chlorocarbonique. (Purgold.)

4. On le rencontre parmi les produits de la réaction du chlorure de phosphore sur le sulfovinate de potassium. (Purgold.)

5. Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool absolu dans l'acide chlorosulfurique bien refroidi, il se forme du gaz chlorhydrique et de l'acide

sulfovinique; mais si la masse s'échauffe, il se forme de l'éther chlorosulfurique en plus ou moins grande quantité. (Claesson.)

$$S^2HClO^6 + C^4H^6O^2 = H^2O^2 + (C^4H^4)S^2HClO^6.$$

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, fumant à l'air humide; ses vapeurs sont très irritantes. Sa densité à 0° est de 1, 379. Il est insoluble dans l'eau. Il bout sous la pression ordinaire vers 150°, mais en se décomposant; dans le vide il bout à 80°-82° (Purgold); sous une pression de 0,100^{mm} à 93°-95°. (Müller.)

L'eau froide le décompose lentement; l'eau à 100° en tubes scellés très rapidement avec formation d'acides sulfurique et chlorhydrique et d'alcool. Si on le fait tomber goutte à goutte dans l'alcool, de façon que celui-ci soit en excès, il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfovinique, du chlorure d'éthyle et de l'éther ordinaire; si au contraire c'est l'éther chlorosulfurique qui est en excès, si on y verse par exemple l'alcool, il se forme en outre du sulfate neutre d'éthyle (Müller—Claesson). Les alcalis l'attaquent lentement à froid; la potasse caustique concentrée le dédouble à 100° en chlorure d'éthyle et sulfate de potassium.

ACIDE ÉTHYLCARBONIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)C^2H^2O^6$.
At. : $C^2H^5O.CHO^2$.

Syn. : *Acide carbovinique.*

On ne le connaît qu'à l'état de sel de potassium. Il dérive, comme l'éther neutre, de l'acide carbonique normal C^2O^4,H^2O^2.

PRÉPARATION

1. On fait passer un courant d'acide carbonique sec dans l'alcool absolu saturé de potasse fondue et bien refroidi; on ajoute de temps en temps de l'éther, qui en se volatilisant abaisse la température. Le précipité cristallin, formé de bicarbonate et d'éthylcarbonate de potassium, est lavé à l'éther qui enlève la potasse et dissous dans l'alcool absolu qui laisse le bicarbonate. On verse dans la solution alcoolique de l'éther anhydre qui précipite l'éthylcarbonate; on filtre et on dessèche rapidement le précipité. (Dumas et Péligot.)

2. On fait passer un courant d'acide carbonique sec dans une solution alcoolique d'alcoolate de sodium; il se dépose un précipité blanc cristallin qui est de l'éthylcarbonate de sodium pur. (Beilstein.)

PROPRIÉTÉS

Ce sel se présente sous forme de lames blanches, nacrées, décomposables par l'eau en alcool et bicarbonate de potassium :

$$(C^4H^4)C^2HKO^6 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^2HKO^6.$$

ÉTHER ÉTHYLCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^2H^2O^6$.
At. : $(C^2H^5O)^2CO$.

Syn. : *Carbonate neutre d'éthyle.*

Il a été découvert en 1836 par Ettling, qui a fixé sa nature et sa composition.

FORMATION

1. On distille ensemble un mélange d'éthylsulfate et d'éthylcarbonate de potassium. (Chancel.)

$$C^4H^4(S^2H^2O^8) + C^4H^4(C^2HKO^6) = (C^4H^4)^2C^2H^2O^6 + S^2K^2O^8.$$

2. On chauffe modérément un mélange de chlorocarbonate d'éthyle et d'éthylcarbonate de potassium. (Wyss.)

$$C^4H^4(C^2HClO^4) + C^4H^4(C^2HKO^6) = (C^4H^4)^2C^2H^2O^6 + KCl.$$

Ces deux procédés réalisent l'éthérification directe de l'acide carbonique, l'éthylcarbonate de potassium pouvant être préparé directement au moyen de l'anhydride carbonique et de l'alcoolate de potassium ou de la potasse dissoute dans l'alcool. (Voir : *Acide éthylcarbonique.*)

3. Sous l'influence de l'alcool, l'éther chlorocarbanique donne naissance à de l'éther carbonique neutre; de l'acide chlorhydrique est mis en liberté. (Boutlerow.)

$$C^4H^4(C^2HClO^4) + C^4H^4(H^2O^2) = (C^4H^4)^2C^2H^2O^6 + HCl.$$

4. En faisant agir le chlorure de cyanogène liquide sur l'alcool et traitant le produit de la réaction par une grande quantité d'eau, il se sépare par un liquide huileux, qui, soumis à la distillation fractionnée, laisse passer à 126° de l'éther carbonique. Il se forme simultanément de l'uréthane. (Wurtz.)

$$\underbrace{2\ C^2AzCl}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} + \underbrace{3\,C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Uréthane.}} + \underbrace{(C^4H^4)^2C^2H^2O^6}_{\text{Éther éthylcarbonique.}} + HCl + AzH^4Cl.$$

PRÉPARATION

1. On fait agir le sodium sur l'éther oxalique. (Ettling.)

$$\underbrace{2[(C^4H^4)^2C^4H^2O^8]}_{\text{Éther oxalique.}} + Na^2 = \underbrace{(C^4H^4)^2C^2H^2O^6}_{\text{Éther carbonique.}} + \underbrace{2C^4H^5NaO^2}_{\text{Alcoolate de sodium.}} + \underbrace{3C^2O^2}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

On dissout petit à petit du sodium coupé en menus fragments, dans l'éther

oxalique tant qu'il se dégage de l'oxyde de carbone; on chauffe alors pour achever la réaction à une température qui ne dépasse pas 120°-130° (Ettling—Lœwig). Il se sépare une couche huileuse qu'on lave avec de l'eau, puis qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau; on recueille de nouveau l'éther qui se sépare; on le rectifie une seconde fois sur du sodium, pour achever la décomposition de l'éther oxalique qui aurait pu être entraîné; on dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on distille une dernière fois.

Il ne faut pas employer un excès de sodium, ni prolonger l'action de ce corps sur l'éther oxalique, car l'éther carbonique lui-même finit par être décomposé en alcool et carbonate. (Gal.)

2. L'éther oxalique, chauffé avec de l'alcoolate de sodium, se décompose en oxyde de carbone et éther carbonique; il se forme en même temps un peu d'éthylcarbonate de sodium. (Geuther.)

$$(C^4H^4)^2C^4H^2O^8 = (C^4H^4)^2C^2H^2O^6 + C^2O^2.$$

Ces deux réactions sont intimement liées l'une à l'autre. Cranson et Dittmar l'ont démontré et ont donné de l'action du sodium sur l'éther oxalique l'explication suivante.

Suivant eux, le métal décompose l'oxalate en alcoolate de sodium et oxyde de carbone : $(C^4H^4)^2C^4H^2O^8 + Na^2 = 2C^4H^5NaO^2 + 2C^2O^2$. Ensuite, l'alcoolate formé réagit sur le reste de l'éther non décomposé, comme Geuther l'avait déjà montré, et donne naissance à de l'éther carbonique comme réaction principale, avec formation secondaire soit d'éthylsulfate, soit d'éther ordinaire, suivant les conditions de température. Ils ont chauffé de l'éther oxalique, d'abord avec de l'alcoolate en présence d'alcool, puis avec l'alcoolate séché à 200° dans un courant d'hydrogène (la réaction marche mieux dans ce dernier cas). L'alcoolate se dissout à froid en donnant une liqueur épaisse, qui, chauffée à 80°, donne lieu à la réaction connue, avec formation secondaire d'oxalate et de formiate alcalin, et d'un acide organique non étudié. Ils ont reconnu ainsi qu'une molécule d'alcoolate de sodium pouvait décomposer jusqu'à quatre molécules d'éther oxalique, et l'alcoolate de potassium treize molécules; dans ce dernier cas la réaction s'effectue même plus rapidement et à une température moins élevée. (Cranson et Dittmar.)

3. On fait réagir des quantités équivalentes de carbonate d'argent et d'iodure d'éthyle, tous deux parfaitement secs; on achève la réaction au bain-marie. On distille ensuite au bain d'huile, puis on rectifie à 126°. (P. de Clermont.)

PROPRIÉTÉS

L'éther carbonique est un liquide incolore, très mobile et très réfringent, d'une odeur aromatique. Sa densité est de 0,975 à 19°.

Il bout à 125°-126°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme bleue.

Le brome réagit sur lui à chaud, il se dégage de l'acide carbonique, il reste du bromure d'éthyle (Ladenbourg et Wichelhaus).

L'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée (Boutlerow), l'acide brom-

hydrique (Gal), le dédouble en iodure ou bromure d'éthyle, acide carbonique et eau.

Le sodium le décompose à 120° en oxyde de carbone, éther ordinaire et éthylcarbonate de sodium :

$$3[(C^4H^4)^2C^2H^2O^6] + Na^2 = 2[C^4H^4(C^2HNaO^6)] + 2C^8H^{10}O^2 + C^2O^2.$$

L'éthylate de sodium, dans les mêmes conditions, donne de l'éther et de l'éthylcarbonate de sodium :

$$(C^4H^4)^2C^2H^2O^6 + C^4H^5NaO^2 = C^8H^{10}O^2 + C^4H^4(C^2HNaO^6).$$

(Geuther.)

La potasse alcoolique le décompose rapidement à chaud en alcool et carbonate de potasse. Chauffé avec de l'ammoniaque en tubes scellés, il donne à 100° de l'uréthane et de l'alcool, à 180° de l'urée et de l'alcool. (Würtz.)

DÉRIVÉS CHLORÉS

Éther carbonique tétrachloré. $(C^4H^2Cl^2)^2C^2H^2O^6$.

On fait passer jusqu'à refus un courant de chlore sec dans l'éther carbonique maintenu à la lumière diffuse et à la température ordinaire. On chasse l'excès de chlore et l'acide chlorhydrique en chauffant le liquide à 70°-80° et en y faisant passer un courant d'acide carbonique.

On obtient ainsi un liquide possédant la composition d'un éther carbonique tétrachloré ; il est insoluble dans l'eau, plus lourd que ce véhicule ; il se détruit par la distillation. Le chlore agit sur lui seulement à la lumière solaire, pour le transformer en éther perchloré. (Cahours.)

Éther carbonique perchloré. $(C^4Cl^4)^2C^2Cl^2O^6$.

On fait passer pendant cent heures environ un courant de chlore sec dans l'éther carbonique tétrachloré. On obtient une masse qu'on lave à l'éther anhydre et qu'on dessèche dans le vide.

Ce corps se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 66°-68°. La moindre élévation de température le décompose ; ses produits de dédoublement sont fort complexes. La potasse alcoolique le décompose à chaud en chlorure, carbonate et formiate de potassium.

Le gaz ammoniac sec réagit vivement et forme des produits peu connus : entre autres du chlorhydrate d'ammoniaque et de la chlorocarbéthamide. L'ammoniaque aqueuse donne en outre du chlorhydrate, du carbonate, du formiate et du chlorocarbéthamate d'ammoniaque.

L'alcool le décompose en un mélange huileux, dans lequel on rencontre de l'acide chlorhydrique, du carbonate et du trichloracétate d'éthyle (Malaguti). La chlorocarbéthamide et le chlorocarbéthamate d'ammoniaque auxquels Malaguti donne pour formules $C^{10}H^5Cl^7Az^3O^5$ et $C^{10}H^6Cl^7Az^3O^6$ sont considérés par lui, le premier comme amide, le second comme un acide amidé. En somme, l'étude de ces corps est fort obscure et mérite d'être reprise.

ÉTHER ÉTHYLORTHOCARBONIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)^4C^2O^4,4HO$.
At. : $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'^4 \\ C^{IV}\end{matrix}\right\} O^4$

Syn. : *Orthocarbonate d'éthyle.*

C'est l'éther correspondant à l'orthosilicate d'éthyle :

$$(C^4H^4)^4Si^2O^4,4HO — (C^4H^4)^4C^2O^4,4HO.$$

PRÉPARATION

On mélange 40 grammes de chloropicrine (nitrométhane trichloré $C^2Cl^3(AzO^4)$ avec 300 grammes d'alcool absolu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le mélange entre en ébullition; on y projette alors par petits fragments d'un 1/2 gramme, 24 grammes de sodium. On chauffe jusqu'à ce que la réaction soit terminée; on incline alors le réfrigérant en sens contraire et on distille l'alcool. On ajoute de l'eau au résidu; l'orthocarbonate d'éthyle surnage. On le lave à l'eau, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on achève de le purifier en le soumettant à des distillations fractionnées. Il se forme dans cette opération, comme produits normaux du chlorure et de l'azotite de sodium, et comme produits secondaires, du carbonate de sodium et de l'ammoniaque. (Bassett.)

PROPRIÉTÉS

Ce corps est un liquide d'une odeur aromatique. Il bout à 158°-159°; sa densité à l'état liquide est de 0,925; sa densité de vapeur est de 6,80 (théorie = 6,65).

Le brome l'attaque à froid et donne naissance à du bromure d'éthyle, à de l'éther carbonique ordinaire (celui-ci n'est attaqué qu'à chaud) et à de l'acide carbonique. (Ladenbourg et Wichelhaus.)

La potasse alcoolique le décompose à chaud comme l'éther carbonique ordinaire. Mis en digestion avec l'acide borique anhydre à 100° pendant quelques heures, il le dissout et il se forme de l'éther monoéthylborique et de l'éther carbonique ordinaire. (Bassett.)

Chauffé à 150° en tubes scellés avec de l'ammoniaque aqueuse, il se dédouble en alcool et guanidine. (Hoffmann.)

$$\underbrace{(C^4H^4)^4(C^2O^4.4HO)}_{\text{Ortho-carbonate d'éthyle.}} + \underbrace{3AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + H^2O^2 = \underbrace{4C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2H^7Az^3O^2}_{\text{Guanidine.}}$$

ÉTHER ÉTHYLCHLOROCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^2HClO^4$.
At. : $C^2H^5.ClO^2$.

Syn. : *Chlorocarbonate, oxychlorocarbonate d'éthyle. — Éther chloroformique de Cloëz.*

PRÉPARATION

1. On fait arriver dans un ballon de 15 litres, fermé et rempli d'oxychlorure de carbone, 30 grammes environ d'alcool absolu; on ferme le ballon, on l'agite vivement pour faciliter la combinaison, puis, quand il est refroidi on l'ouvre pour faire rentrer l'air et on ajoute au liquide son volume d'eau. Il se précipite une huile qu'on lave à l'eau et qu'on rectifie en la distillant au bain-marie sur un mélange d'oxyde de plomb et de chlorure de calcium fondu. (Dumas.)

$$C^2Cl^2O^2 + C^4H^6O^2 = (C^4H^4)C^2HClO^4 + HCl.$$

Ce procédé a été perfectionné de différentes manières.

(*a*). On fait arriver un courant de gaz chloroxycarbonique dans de l'alcool absolu bien refroidi.

(*b*). On fait arriver à la fois, au moyen d'un dispositif approprié, le chlore et l'oxyde de carbone secs, en quantités telles que l'oxyde de carbone soit en léger excès, dans un ballon de 10 litres en verre blanc exposé au soleil, et portant un bouchon de caoutchouc percé de trois trous, deux pour faire arriver les gaz au fond du ballon, le troisième pour donner issue aux gaz qui se rendent dans un second ballon où la combinaison s'achève; en sortant de ce second ballon, le gaz est exempt de chlore et peut être employé directement à réagir sur l'alcool absolu (Wilm et Wischin). On peut préparer ainsi de grandes quantités d'éther chlorocarbonique en peu de temps.

2. On verse de l'alcool absolu par petites quantités sur de l'éther méthyloxalique perchloré. Il se forme de l'éther oxalique et de l'éther chlorocarbonique qu'on isole et qu'on purifie comme précédemment. (Cahours.)

$$(C^2Cl^2)^2C^4Cl^2O^8 + 4C^4H^6O^2 = (C^4H^4)^2C^4H^2O^8 + 2[(C^4H^4)C^2HClO^4] + 4HCl.$$

3. On peut, dans cette réaction, remplacer l'éther méthyloxalique perchloré par l'éther éthylformique perchloré. On obtient du chlorocarbonate d'éthyle et de l'éther éthyltrichloracétique. (Cloëz.)

$$(C^4Cl^4)C^2Cl^2O^4 + 2C^4H^6O^2 = (C^4H^4)C^4HCl^3O^4 + (C^4H^4)C^2HClO^4 + 2HCl.$$

PROPRIÉTÉS

L'éther chlorocarbonique est un liquide incolore, mobile, d'une odeur suffocante, irritant vivement les yeux, brûlant avec une flamme verte. Il est inso-

luble dans l'eau froide; l'eau chaude le décompose. Il bout à 90° sous la pression de 775^{mm}. D. à 15° = 1,133. Densité de vapeur = 3,82 (théorie = 3,759) = 4 vol. (Dumas.)

Cet éther a servi à réaliser plusieurs synthèses intéressantes; mais de toutes celles qui ont été tentées, un petit nombre ont donné des résultats nets; le plus souvent sa molécule se détruit, mettant en jeu les produits de son dédoublement qui sont généralement l'éther carbonique et l'acide chlorhydrique ou l'acide carbonique et l'éther chlorhydrique, mais toujours accompagnés de produits secondaires. C'est ainsi que l'alcool le dédouble en acide chlorhydrique et carbonate d'éthyle; l'amalgame de sodium en alcool, chlorure et carbonate alcalin (Wilm et Wischin); le zinc à 100° en vase clos, en acide carbonique et chlorure d'éthyle (Matthey); le chlorure de zinc dans les mêmes conditions donne lieu à la même décomposition (Boutlerow). L'action des radicaux organo-métalliques ne mène à aucun résultat précis. (Boutlerow.)

Voici un certain nombre de réactions plus nettes.

L'ammoniaque le transforme en chlorure d'ammonium et uréthane; la réaction est très violente (Dumas). L'aniline donne naissance à l'éther carbanilique isomérique avec l'éther anthranilique (Wilm et Wischin—H. Schiff). Chauffé au réfrigérant ascendant avec de l'urée, il fournit de l'éther allophanique :

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{(C^4H^4)C^2HClO^4}_{\text{Éther chlorocarbonique.}} = HCl + \underbrace{(C^4H^4)C^4H^4Az^2O^6}_{\text{Éther Allophanique.}}$$

(Wilm et Wischin.)

Il a servi à Würtz à transformer certains carbures aromatiques en acides plus élevés dans la série.

Le bromure de phényle (benzine bromée), chauffé avec l'éther chlorocarbonique et le sodium, fournit de l'éther benzoïque:

$$\underbrace{C^{12}H^5Br}_{\text{Bromure de phényle.}} + \underbrace{(C^4H^4)C^2HClO^4}_{\text{Éther chloro-carbonique.}} + Na^2 = NaCl + NaBr + \underbrace{(C^4H^4)C^{14}H^6O^4}_{\text{Éther benzoïque.}}.$$

Avec le toluène monobromé on obtient l'éther toluique.

$$\underbrace{C^{14}H^7Br}_{\text{Toluène bromé.}} + \underbrace{(C^4H^4)C^2HClO^4}_{\text{Éther chloro-carbonique.}} + Na^2 = NaCl + NaBr + \underbrace{(C^4H^4)C^{16}H^8O^4}_{\text{Éther toluique.}}.$$

La réaction du bromure de benzyle est beaucoup plus complexe; il se forme entre autres produits un éther de l'acide dibenzylcarboxylique $C^{30}H^{14}O^4$, dont le sel de chaux donne à la distillation sèche le dibenzyle $C^{28}H^{14}$ et le stilbène $C^{14}H^{12}$. Toutes ces formations se compliquent aussi de celle d'éther carbonique en plus ou moins grande quantité. (Würtz.)

ÉTHERS ÉTHYLTHIOCARBONIQUES

Ces éthers dérivent non seulement de l'acide sulfocarbonique normal $C^2H^2S^6$ ou $C^2S^4.H^2S^2$ correspondant à l'acide carbonique normal $C^2H^2O^6$ ou $C^2O^4.H^2O^2$, mais encore de deux autres acides sulfocarboniques ou thiocarboniques, inconnus à l'état de liberté comme les deux précédents, et dans lesquels le soufre, au lieu de remplacer totalement l'oxygène comme dans l'acide normal, le remplace aux $\frac{2}{3}$ ou au $\frac{1}{3}$ seulement. La classification de ces composés est basée sur ce caractère. Voici leurs formules générales en prenant comme exemple l'alcool éthylique.

Éthers éthylcarboniques $(C^4H^4)C^2H^2O^6$ et $(C^4H^4)^2C^2H^2O^6$.

Éthers monothiocarboniques $(C^4H^4)C^2H^2S^2O^4$ et $(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4$.

Éthers dithiocarboniques $(C^4H^4)C^2H^2S^4O^2$ et $(C^4H^4)^2C^2H^2S^4O^2$.

Éthers trithiocarboniques $(C^4H^4)C^2H^2S^6$ et $(C^4H^4)^2C^2H^2S^6$.

Ces éthers offrent de nombreux cas d'isomérie.

ÉTHER ÉTHYLTHIOCARBONIQUE NEUTRE

(*De l'acide thiocarbonique symétrique*).

L'éther acide correspondant n'existe que dans la série isomérique.

Form. { Eq. : $(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4$.
At. : $(C^2H^5O)^2CS$*t*

Syn. : *Monosulfocarbonate d'éthyle.*
Il a été découvert par Debus.

PRÉPARATION

1. On chauffe dans un appareil distillatoire le dioxysulfocarbonate d'éthyle ou persulfure éthyldisulfocarbonique obtenu par Desains en faisant réagir l'iode sur une solution alcoolique de xanthate de potasse. Dès que la température atteint 130° la réaction s'effectue et continue d'elle-même. Il distille d'abord du sulfure de carbone mélangé d'éther thiocarbonique et à la fin de l'éther dithiocarbonique ; il se dégage en même temps de l'oxyde de carbone et il reste un résidu de soufre.

$$\underbrace{(C^4H^4)^2C^2H^2O^2S^4.C^2O^2S^4}_{\text{Dioxysulfocarbonate diéthylique.}} = C^2S^4 + \underbrace{(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4}_{\text{Éther éthyl-thiocarbonique.}} + \underbrace{(C^4H^4)^2C^2H^2S^4O^2}_{\text{Éther éthyl-dithiocarbonique.}} + C^2O^2 + 3S^2$$

On rejette les dernières portions distillées; les premières sont rectifiées jusqu'à ce qu'elles bouillent à 162°. (Debus.)

2. On distille du sulfochlorure de carbone avec de la potasse dissoute dans l'alcool :

$$C^2S^2Cl^2 + 2C^4H^5KO^2 = (C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4 + 2KCl.$$

On purifie comme ci-dessus par rectification. (Salomon.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée. Il bout à 161°-162°. (Debus.)

Sa densité est de 1,032 à 0° (Debus) ; de 1,031 à 19°. (Salomon.)

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. La potasse alcoolique le décompose en alcool et acide éthylthiocarbonique isomérique, à l'état de sel de potassium (Debus) ; l'ammoniaque alcoolique donne naissance à du sulfocyanate d'ammoniaque et à de l'alcool éthylique accompagnés d'un peu d'hyposulfite d'ammoniaque. (Salomon.)

$$(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4 + 2AzH^3 = 2C^4H^6O^2 + C^2Az(AzH^4)S^2.$$

Le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique forme avec lui du mercaptan et de l'acide éthylthiocarbonique à l'état de sel de potassium. (Debus.)

$$(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4 + KHS^2 = (C^4H^4)C^2HKS^2O^4 + (C^4H^4)H^2S^2.$$

ÉTHERS DE L'ACIDE THIOCARBONIQUE DISSYMÉTRIQUE

ÉTHER ÉTHYLTHIOCARBONIQUE ACIDE.

On ne connaît que son sel de potassium $(C^4H^4)C^2HKS^2O^4$.

FORMATIO

1. On traite l'éther éthyldithiocarbonique ou éther xanthique par la potasse. (Debus.)

$$(C^4H^4)^2C^2H^2S^4O^2 + KHO^2 = (C^4H^4)H^2S^2 + (C^4H^4)C^2HKS^2O^4.$$

2. On traite l'éther éthylthiocarbonique par la potasse ou le sulfhydrate de potassium dissous dans l'alcool. (Debus.)

$$(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4 + KHO^2 = C^4H^6O^2 + (C^4H^4)C^2HKS^2O^4.$$
$$(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4 + KHS^2 = C^4H^6S^2 + (C^4H^4)HKS^2O^4.$$

3. On fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution alcoolique de mercaptide de potassium. (Chancel.)

$$(C^4H^4)HKS^2 + C^2O^4 = (C^4H^4)C^2HS^2O^4.$$

PRÉPARATION

On fait passer un courant prolongé d'oxysulfure de carbone dans une solution alcoolique de potasse soumise à un refroidissement énergique

$$C^4H^5KO^2 + C^2S^2O^2 = (C^4H^4)C^2HKS^2O^4.$$

Le gaz est absorbé en quantité considérable, puis la solution se prend en une bouillie cristalline que l'on essore soigneusement et qu'on épuise par de l'alcool à la température de 50° à 60°; cette solution est rapidement refroidie, car une température supérieure à 60° ou une digestion prolongée à cette température décompose le sel. Celui-ci, dans ces conditions, se dépose de sa solution alcoolique chaude en cristaux blancs aiguillés semblables à du xanthate de potasse. (Bender.)

PROPRIÉTÉS

L'éthylthiocarbonate de potassium est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Lorsqu'il est sec, la chaleur le décompose à 170° en carbonate de potassium sulfure d'éthyle et oxysulfure de carbone :

$$2[(C^4H^4)C^2HKS^2O^4] = C^2K^2O^6 + (C^4H^4)^2H^2S^2 + C^2O^2S^2.$$

Lorsqu'il est humide ou en dissolution dans l'eau, la décomposition s'effectue à une température voisine de 100°; elle donne lieu à du carbonate de potasse, de l'hydrogène sulfuré de l'alcool et de l'oxysulfure de carbone :

$$2[(C^4H^4)C^2HKS^2O^4] + 2H^2O^2 = C^2K^2O^6 + H^2S^2 + 2C^4H^6O^2 + C^2O^2S^2.$$

L'acide chlorhydrique étendu le décompose en oxysulfure de carbone, alcool et chlorure de potassium :

$$(C^4H^4)C^2HKS^2O^4 + HCl = C^2O^2S^2 + C^4H^6O^2 + KCl.$$

Sa solution aqueuse donne dans les solutions neutres des sels de zinc, de nickel, de cobalt, de fer, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'argent, des précipités colorés qui se forment lentement à froid, rapidement à chaud et dont quelques-uns sont solubles dans un excès de réactif; il se combine également avec le chlorure d'or et le chlorure de mercure; la composition de ces précipités n'est pas exactement connue. Il décolore le permanganate de potasse. (Debus, Bender, Salomon.)

ÉTHER ÉTHYLTHIOCARBONIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4$.
At. : $(C^2H^5O)^2CS$.

Syn. : *Éthylthiocarbonate d'éthyle. — Carbonyle-oxysulfodiéthyle.*

PRÉPARATION

1. On fait réagir le bromure d'éthyle sur l'éthylthiocarbonate de potassium :

$$(C^4H^4)C^2HKS^2O^4 + C^4H^5Br = (C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4 + KBr.$$

2. On prépare du mercaptide de sodium en faisant dissoudre du sodium dans du mercaptan éthylique étendu de deux fois son volume d'éther absolu; on place cette solution dans un mélange réfrigérant et on y verse peu à peu de l'éther chlorocarbonique; la réaction est très vive; lorsqu'elle est apaisée, on étend le liquide de deux fois son volume d'eau pour dissoudre le sel marin, on sépare l'éther qui vient surnager et on le purifie par distillation fractionnée. (Salomon.)

$$(C^4H^4)HNaS^2 + (C^4H^4)C^2HClO^4 = NaCl + (C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4.$$

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, très réfringent, possédant une odeur de fruits pourris. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 18° est de 1,028; il bout à 156°.

Il est décomposé par l'eau à 160° et par la potasse alcoolique en acide carbonique, mercaptan et alcool; par l'ammoniaque en uréthane et mercaptan; la réaction, pour être complète, exige plusieurs jours.

$$(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4 + AzH^3 = \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Uréthane.}} + C^4H^6S^2$$

(Salomon.)

PERSULFURE ÉTHYLTHIOCARBONIQUE.

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4.C^2S^2O^4$.
Form. { At. : $(C^2H^5O)^2 2CS = (C^2H^5S)^2 2CO^2$.

Syn : *Bicarbonate de bisulfure d'éthyle.*

Ce corps se rattache aux éthers thiocarboniques; il a été découvert par Debus. Il est analogue au composé qui a été obtenu par Desains dans les mêmes conditions et qui se rattache aux éthers dithiocarboniques.

Préparation. — On fait réagir l'iode en poudre fine sur une solution alcoolique d'éthylthiocarbonate de potasse, en y ajoutant de l'iode peu à peu et tant qu'il se produit une décoloration. On sépare le nouveau corps par affusion d'eau. (Debus.)

Propriétés. — C'est une huile incolore, très réfringente, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, plus dense que l'eau.

La chaleur le décompose en soufre, acide carbonique et éther thiocarbonique; la potasse alcoolique en soufre, sulfure de potassium et éther thiocarbonique; l'ammoniaque alcoolique en soufre, sulfhydrate et carbonate d'ammoniaque; l'ammoniaque gazeuse réagit sur sa solution éthérée avec formation de sulfure d'éthyle et d'éther allophanique. (Debus.)

ÉTHER CHLOROTHIOCARBONIQUE.

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^2HClS^2O^2$
At. : (C^2H^5Cl) COS.

Syn. : *Chlorothiocarbonate d'éthyle. — Chlorure de carbonyle-sulféthyle.*

Préparation. — On fait passer un courant d'oxychlorure de carbone dans du mercaptan jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé et qu'il commence à se dégager de l'acide chlorhydrique; on abandonne alors le mélange à lui-même pendant 24 heures pour achever la réaction. On distille à 156° pour isoler le nouveau corps (Salomon) :

$$C^2O^2Cl^2 + C^4H^6S^2 = (C^4H^4)C^2HClS^2O^2 + HCl.$$

Cette réaction est entièrement comparable à celle qui donne naissance à l'éther chlorocarbonique :

$$C^2O^2Cl^2 + C^4H^6O^2 = (C^4H^4)C^2HClO^4 + HCl.$$

Propriétés. — C'est un liquide incolore, très réfringent, d'une odeur qui rappelle celle du mercaptan et qui excite le larmoiement. Il bout à 156°; sa densité à 16° est de 1,184.

Traité par l'alcoolate de potassium il donne du chlorure de potassium et de l'éther éthylthiocarbonique isomérique; par le mercaptide de sodium de l'éther éthyldithiocarbonique isomérique. (Salomon.)

ÉTHERS ÉTHYLBUTHYLTHIOCARBONIQUES.

On connaît deux éthers isomériques dérivant à la fois des éthers éthylique et butylique : ils ont été décrits par Mylius.

ÉTHER ÉTHYLBUTYLTHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)(C^8H^8)C^2H^2S^2O^4$
At. : $\left\{ \begin{matrix} C^2H^5S \\ C^4H^9O \end{matrix} \right\rangle CO$

Syn. : *Sulféthyl-dioxycarbonate de butyle.*

Préparation. — On fait tomber goutte à goutte du chloroxycarbonate de

butyle sur du mercaptide de sodium bien refroidi. On le sépare en ajoutant de l'eau au produit de la réaction.

$$(C^4H^4)(HNaS^2) + (C^8H^8)C^2HClO^4 = (C^4H^4)(C^8H^8)C^2H^2S^2O^4 + HCl.$$

Propriétés. — C'est un liquide incolore, très réfringent. Il bout à 190°-195°. Densité à 10° = 0,9939.

Traité par la potasse alcoolique, il se décompose en mercaptan et butylcarbonate de potassium. L'ammoniaque alcoolique à 100° fournit du mercaptan et du butylméthane.

ÉTHER BUTYLÉTHYLTHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^8H^8)(C^4H^4)C^2H^2S^2O^4$
At. : $\left\{ \begin{matrix} C^4H^9S \\ C^2H^5O \end{matrix} \right\rangle CO$

Syn. : *Sulfobutyldioxycarbonate d'éthyle.*

Préparation. — On fait réagir le butylmercaptide de sodium sur le chloroxycarbonate d'éthyle. On opère comme ci-dessus.

Propriétés. — On peut considérer son point d'ébullition (190°-195°) et sa densité (0,9938 a 10°) comme identiques avec ceux de son isomère. Il s'en différencie par l'action inverse de la potasse alcoolique qui le décompose en mercaptan butylique et éthylcarbonate de potassium, et par celle de l'ammoniaque alcoolique qui fournit du mercaptan butylique et de l'uréthane. (Mylius.)

ÉTHER ÉTHYLDITHIOCARBONIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^2H^2O^2S^4$
At. : $C^2H^5O.CHS^2$.

Syn. : *Acide éthyldithiocarbonique, éthyldisulfocarbonique, éthylsulfothiocarbonique, acide xanthique.*

Il a été découvert par Zeise.

PRÉPARATION

On dissout dans l'eau le sel de potassium (voir plus loin), on verse dans la solution de l'acide chlorhydrique étendu, puis de l'eau afin de favoriser la séparation de l'acide xanthique ; le liquide laiteux finit par s'éclaircir et se séparer en deux couches dont l'inférieure est l'acide xanthique, on le lave à l'eau distillée. (Zeise.)

PROPRIÉTÉS

Les propriétés de l'acide libre sont peu connues, car il est très instable. Il est incolore, plus dense que l'eau ; il possède une odeur sulfureuse ; il rougit, puis décolore le tournesol ; il ne peut être chauffé même à 25°, sans se décomposer en alcool et sulfure de carbone. Il décompose les carbonates alcalins avec effervescence. (Zeise—Couerbe.)

XANTHATES

Les sels sont mieux connus, on en a préparé un très grand nombre.

On obtient ceux de potassium ou de sodium au moyen du sulfure de carbone et de la potasse alcoolique ainsi qu'on le verra plus bas. Les autres sont obtenus : soit par double décomposition, au moyen d'un xanthate alcalin et d'un chlorure métallique en présence du sulfure de carbone (les xanthates métalliques sont solubles dans ce liquide, tandis que le chlorure alcalin ne l'est pas) ; soit directement, en mettant en présence un chlorure métallique et les éléments d'un xanthate alcalin, c'est-à-dire le sulfure de carbone et l'alcoolate de sodium dissous tous deux dans l'alcool absolu. Les xanthates sont tous solubles dans l'éther ainsi que dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, les uns à froid, les autres à chaud.

Xanthate de potassium. $(C^4H^4)(C^2HKO^2S^4.)$

On dissout 1 p. de potasse fondue dans 8 p. d'alcool absolu et on sature cette solution de sulfure de carbone ; au bout de quelques instants le mélange se prend en une masse de cristaux aciculaires d'apparence soyeuse, qu'il suffit d'exprimer et de laver rapidement avec une petite quantité d'éther, puis d'essorer avec du papier buvard et de dessécher sur de l'acide sulfurique concentré. En employant l'alcool à 90° seulement, il faut abondonner le mélange à l'évaporation spontanée à la température ordinaire ou mieux le soumettre à un abaissement de température dans un mélange de glace et de sel

$$C^2S^4 + C^4H^5KO^2 = (C^4H^4)C^2HKO^2S^4.$$

(Couerbe.)

Ce sel cristallise en prismes brillants, incolores, mais jaunissant à l'air au bout de peu de temps. Il est soluble dans l'eau et l'alcool à moins de 95 %, insoluble dans l'éther.

Chauffé avec de l'eau au-dessus de 50°, il se décompose en alcool, hydrogène sulfuré et acide carbonique ; la potasse le décompose en mercaptan et monothiocarbonate d'éthyle ; l'iode donne naissance au persulfure éthyldisulfocarbonique $C^{12}H^{10}O^4S^8 = (C^4H^4)^2C^2H^2O^2S^4,C^2O^2S^4$. (Desains.) (Voir plus bas.) L'acide azotique étendu l'oxyde avec formation du même corps. (Kupfer.)

Mis en solution alcoolique et traité par le bromure d'éthylène, il donne naissance au xanthate d'éthylène : $C^4H^2\begin{cases}(C^4H^4)(C^2H^2O^2S^4)\\(C^4H^4)(C^2H^2O^2S^4,\end{cases}$ corps cristallisé, fu-

sible à 42°, que la potasse alcoolique décompose en xanthate de potasse, oxyde d'éthylène et eau. (Weld.)

L'éther chloroxycarbonique forme avec lui le dicarbotrithionate ou disulfodicarbothionate d'éthyle $(C^4H^4)^2C^4H^2O^4S^6$:

$$3[(C^4H^4)C^2HKO^2S^4] + 2[(C^4H^4)C^2HClO^4] = (C^4H^4)^2C^4H^2O^4S^6 + (C^4H^4)C^2HKO^6 + 2KCl.$$

corps cristallisé, fusible à 54°, dédoublable par la potasse alcoolique en xanthate et éthylthiocarbonate de potasse. (Weld.)

L'éther chloracétique donne lieu à une vive réaction et à la formation de chlorure de potassium et d'éther éthyl-xanthoacétique $C^4H^4[(C^4H^4)C^2H(C^4H^3O^2)O^2S^4]$, liquide jaunâtre, oléagineux, plus lourd que l'eau, bouillant dans le vide à 165° :

$$(C^4H^4)C^2HKO^2S^4 + (C^4H^4)C^4H^3ClO^4 = KCl + (C^4H^4)[(C^2H^4)C^4H(C^4H^3O^4)O^2S^4].$$

(Cech et Steiner.)

Xanthate de sodium : $(C^4H^4)(C^2HNaO^2S^4)$; aiguilles jaunes bien cristallisées.

Xanthate d'ammoniaque : $(C^4H^4)(C^2H(AzH^4)O^2S^4)$; il ressemble beaucoup à celui de potasse.

Xanthate de baryum : $(C^4H^4)(C^2HBaO^2S^4) + H^2O^2$; écailles cristallines très altérables.

Xanthate de sesquioxyde de fer : $(C^4H^4)^3(C^2HO^2S^4)^3Fe$; il cristallise dans le système clinorhombique : cristaux d'un noir brillant, communiquant au sulfure de carbone une coloration d'un bleu noir très foncé.

Xanthate de sesquioxyde de chrome : $(C^4H^4)^3(C^2HO^2S^4)^3Cr$; cristaux d'un bleu foncé, colorant le sulfure de carbone en bleu violet.

Les xanthates de zinc, de nickel, de cobalt ont pour formule : $(C^4H^4)(C^2HMO^2S^4)$; ils sont cristallisés dans le système clinorhombique ; ils sont très solubles dans l'ammoniaque ; cette solution abandonnée à elle-même laisse au bout de quelques jours déposer de fort beaux cristaux de sels doubles ammoniacaux.

Xanthate d'étain : $(C^4H^4)(C^2HSnO^2S^4)$; lames cristallines d'un jaune d'or.

Les xanthates d'arsenic, d'antimoine, de bismuth ont pour formule $(C^4H^4)^3(C^2HO^2S^4)^3M$; ils sont d'un jaune citron, ils cristallisent comme ceux de zinc ; ils se décomposent sous l'influence des acides étendus avec formation du sulfure correspondant.

Xanthate de cuivre. Lorsqu'on verse dans un sel de cuivre neutre ou légèrement alcalin du xanthate de potasse, il se forme d'abord un précipité brun noirâtre, probablement d'un sel neutre ou d'un persel, qui, sous l'influence d'un excès de xanthate, se change en sel basique d'un beau jaune orangé ayant

pour formule $(C^4H^4)C^2HO^2S^4)Cu^2$; il se forme aussi en premier lieu dans les solutions cuivriques acides.

Les xanthates de plomb et de mercure ont pour formule $(C^4H^4)C^2HPbO^2S^4$ et $(C^4H^4)C^2HHgO^2S^4$; ils se présentent sous la forme de longs cristaux fins et soyeux. (Zeise, Couerbe, Hlasiwetz, Sacc, Phipson, Fleischer et Hancko, Clarcke, Liebig, Pelouze, Debus, Desains.)

Éther diéthyl-xantho-acétique.

$$(C^4H^4)^2C^2[C^4H^4O^4]O^2S^4.$$

Préparation. — On met en contact parties égales de xanthate de potasse et d'éther monochloracétique (bouillant à 146°,1-47°). On verse le produit brut dans l'eau qui dissout le chlorure de potassium pendant que l'éther éthylxanthoacétique tombe au fond.

$$C^4H^4(C^4H^3ClO^4) + C^4H^4(C^2HKO^2S^4) = KCl + (C^4H^4)^2C^2[C^4H^4O^4]O^2S^4.$$

Propriétés. — C'est un liquide jaunâtre, oléagineux, plus dense par l'eau, d'une odeur sulfurée et alliacée. Il bout dans le vide à 165° ; à la pression ordinaire il se décompose. (Cech et Steiner.)

ÉTHER ÉTHYLDITHIOCARBONIQUE NEUTRE.

Form. { Éq. : $(C^4H^4)(C^2H^2O^2S^4)$
Form. { At. : $C^2H^5O.C^2H^5S.C^{\prime\prime}S$.

Syn. : *Dithiocarbonate d'éthyle; thiosulfocarbonate d'éthyle; éther éthylxanthique; xanthate d'éthyle.*

Découvert par Zeise.

FORMATION. — PRÉPARATION

1. Il se forme quand on chauffe le dioxysulfocarbonate d'éthyle. (Zeise.)
2. On le prépare en faisant réagir sur le xanthate de potassium le chlorure d'éthyle (Debus) ou mieux le bromure d'éthyle. (Salomon.)

PROPRIÉTÉS

Liquide bouillant à 200°. Densité à 19° = 1,085.

L'ammoniaque alcoolique donne avec lui de la xanthogénamide[1] et du mer-

1. Cette réaction est une de celles qui font ressortir l'analogie de la xanthogénamide ou

captan (Debus) ; l'ammoniaque aqueuse à 120°-140° en vase clos donne du sulfocyanate d'ammoniaque, du mercaptan et de l'alcool (Salomon) ; la potasse alcoolique le dédouble en mercaptan et éthylthiocarbonate de potassium, l'eau à 160° en vase clos, en oxyde de carbone, acide sulfhydrique, alcool et mercaptan. (Schmitt et Glutz.)

ÉTHER ÉTHYLBUTYLDITHIOCARBONIQUE.

Form. { Éq. : $(C^4H^4)(C^8H^8)(C^2H^2O^2S^4$
At. : $C^2H^5O.C^4H^9S.CS$.

Syn. : *Butylxanthate d'éthyle ; éthylxanthate de butyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On fait réagir l'iodure d'éthyle sur le butylxanthate de potassium à 100°. Le produit précipité par l'eau se présente sous forme d'un liquide jaune, d'odeur désagréable, bouillant à 227°-228° et possédant à 17° une densité égale à 1,003. (Mylius.)

ÉTHER ÉTHYLAMYLDITHIOCARBONIQUE.

Form. { Éq. : $(C^4H^4)(C^{10}H^{10})C^2H^2O^2S^4$
At. : $C^2H^5O.C^5H^{11}S.CS$.

Syn. : *Éthylxanthate d'amyle ; amylxanthate d'éthyle.*

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

On distille un mélange d'isoamylxanthate et de sulfovinate de potassium. (Johnson.)

Il est peu connu.

uréthane sulfurée avec l'uréthane, et celle des éthers thiocarboniques avec les éthers carboniques, lesquels donnent dans les mêmes conditions de l'uréthane

$$(C^4H^4)^2C^2H^2O^2S^4 + AzH^3 = C^4H^6S^2 + C^6H^7AzO^2S^2$$

Éther dithiocarbonique. Mercaptan. Uréthane sulfurée

$$(C^4H^4)^2C^2H^2O^6 + AzH^3 = C^4H^6O^2 + C^6H^7AzO^4$$

Éther carbonique. Alcool. Uréthane.

ÉTHER ÉTHYLDITHIOCARBONIQUE.

(De l'acide dithiocarbonique-isomérique.)

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^2H^2O^2S^4$
{ At. : $(C^2H^5S)^2CO$.

Syn. : *Diothiocarbonate d'éthyle; carbonyle-disulfodiéthyle.*

Ce composé est isomérique avec l'éther xanthique. Il a été découvert par Schmitt et Glutz.

PRÉPARATION

On mélange 2 volumes d'acide sulfurique ordinaire avec 1 volume de sulfocyanate d'éthyle. Il se dégage beaucoup d'acide carbonique et la réaction est très tumultueuse; aussi faut-il opérer dans un ballon spacieux et n'employer que 10 grammes de sulfocyanate au plus dans chaque opération. On achève la réaction en chauffant au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfureux soit manifeste. On obtient ainsi un liquide visqueux que l'on fait bouillir avec 8 à 10 volumes d'eau dans un appareil distillatoire. La vapeur d'eau entraîne l'éther formé qui se rassemble en couche huileuse au fond du récipient.

La réaction, analogue à celle qui donne naissance au composé méthylique correspondant, peut se formuler ainsi :

$$\underbrace{2[(C^4H^4)C^2HAzS^2]}_{\text{Sulfocyanate d'éthyle.}} + 2S^2H^2O^8 = \underbrace{(C^4H^4)^2C^2H^2O^2S^4}_{\text{Éther éthyldithio-carbonique}} + S^2H(AzH^4)O^8 + C^2O^4.$$

(Schmitt et Glutz.)

2. On fait absorber de l'oxychlorure de carbone par une solution de mercaptide de sodium

$$C^2O^2Cl^2 + 2[(C^4H^4)HNaS^2] = 2NaCl + (C^4H^4)^2C^2H^2O^2S^4..$$

(Salomon.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 196°-197°, et possédant à 25° une densité égale à 1,084.

Cette combinaison donne : avec la potasse alcoolique du carbonate de potasse et du mercaptan; avec l'ammoniaque alcoolique de l'urée et du mercaptan; avec l'eau à 160° en vase clos de l'acide carbonique et du mercaptan. Son isomère, le xanthate d'éthyle, donne au contraire : avec la potasse alcoolique du xanthate de potasse ou éthylthiocarbonate de potasse et du mercaptan; avec l'ammoniaque alcoolique de l'urée sulfurée et du mercaptan; avec de l'eau à 160° de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, de l'alcool et du mercaptan. (Schmitt et Glutz.)

PERSULFURE ÉTHYLDITHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^2H^2S^4O^2.C^2S^4O^2$
At. : $(C^2H^5O)^2 2^2CS$.

Syn. : *Dioxysulfocarbonate d'éthyle.*

Ce corps a été entrevu par Debus, mais réellement découvert par Desains qui en fixa la formule et les propriétés.

Il se rattache à l'acide dithiocarbonique, comme le persulfure éthylthiocarbonique à l'acide thiocarbonique :

Acide thiocarbonique : $C^2H^2S^2O^4$ — persulfure éthylthiocarbonique : $(C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4.C^2S^2O^4$.

Acide dithiocarbonique : $C^2H^2S^2O^2$ — persulfure éthylthiocarbonique : $(C^4H^4)^2C^2H^2S^4O^2.C^2S^4O^2$.

Préparation. 1. On décolore exactement par de l'iode en poudre une solution alcoolique de xanthate de potasse. Au bout de deux à trois jours, le liquide abandonné à lui-même à une température peu élevée laisse déposer des cristaux lamellaires qu'il suffit de laver à l'eau distillée pour les débarrasser de l'iodure de potassium qui les souille.

$$\underbrace{2[(C^4H^4)C^2HKS^4O^2]}_{\text{Xanthate de potasse.}} + I^2 = 2KI + \underbrace{(C^4H^4)^2C^2H^2S^4O^2.C^2S^4O^2}_{\text{Persulfure éthyl-dithiocarbonique.}}$$

(Desains.)

2. D'après Kupfer, on obtiendrait un corps identique en oxydant par l'acide azotique étendu l'acide xanthique ou le xanthate de potassium.
(Kupfer.)

$$2[(C^4H^4)C^2HKS^4O^2] + 4AzO^5.HO = 2AzO^4 + 2H^2O^2 + 2KO.AzO^5 + (C^4H^4)^2C^2H^2S^4O^2.C^2S^4O^2.$$

Propriétés. Ce corps fond à $+ 30^o$ en une huile jaunâtre; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. La chaleur le décompose à partir de 130° en éthers éthylthiocarbonique et éthyldithiocarbonique avec mise en liberté de soufre, de sulfure, de carbone et d'oxyde de carbone :

$$2(C^{12}H^{10}S^8O^4) = (C^4H^4)^2C^2H^2S^2O^4 + (C^4H^4)^2C^2H^2S^4O^2 + C^2S^4 + C^2O^2 + 3S^2.$$

La potasse alcoolique en régénère du xanthate de potasse avec formation de produits de destruction tels que soufre, sulfure et carbonate de potassium. Le sulfhydrate de potassium donne naissance à du xanthate de potassium, à du soufre et à de l'acide sulfhydrique :

$$(C^{12}H^{10}S^8O^4) + 2KHS^2 = 2[(C^4H^4)C^2HKS^4O^2] + H^2S^2 + S^2$$

Le gaz ammoniac donne du soufre, l'acide xanthique et de la xanthogénamide ou uréthane sulfurée :

$$C^{12}H^{10}S^{8}O^{4} + AzH^{3} = (C^{4}H^{4})C^{2}H^{2}S^{4}O^{2} + \underbrace{C^{6}H^{7}AzO^{2}S^{2}}_{\text{Uréthane sulfurée ou xanthogénamide}} + S^{2}.$$

(Desains.)

L'aniline, par une réaction analogue, donne de l'acide xanthique, du soufre et de la phénylxanthogénamide ou phényluréthane sulfurée. (Hoffmann.)

$$C^{12}H^{10}S^{8}O^{4} + C^{12}H^{7}Az = (C^{4}H^{4})C^{2}H^{2}S^{4}O^{2} + \underbrace{C^{18}H^{11}AzO^{2}S^{2}}_{\text{Phényluréthane sulfurée ou phénylxanthogénamide}} + S^{2}.$$

ÉTHER ÉTHYLTRITHIOCARBONIQUE ACIDE.

Form. { Éq. : $(C^{4}H^{4})C^{2}H^{2}S^{6}$.
At. : $C^{2}H^{5}S.CS.HS$.

Syn. : *Acide éthyltrithiocarbonique*, *éthylsulfocarbonique*, *éthylsulfodithiocarbonique*.

On ne le connaît qu'à l'état de sel de potassium : celui-ci a été découvert par Chancel.

PRÉPARATION. — PROPRIÉTÉS

Son sel de potassium se produit par l'union directe du sulfure de carbone et du mercaptide de potassium. (Chancel.)

Ce sel est blanc, soluble dans l'eau et l'alcool ; il précipite en jaune les sels de plomb, d'argent et de mercure, les sels de cuivre en rouge vif : il se décompose dès 100°.

ÉTHER ÉTHYLTRITHIOCARBONIQUE NEUTRE.

Form. { Éq. : $(C^{4}H^{4})^{2}C^{2}H^{2}S^{6}$.
At. : $(C^{2}H^{5}S)^{2}CS$.

Syn. : *Trithiocarbonate*, *sulfodithiocarbonate*, *trisulfocarbonate d'éthyle; sulfocarbonate de sulfure d'éthyle; sulfocarbonate d'éthyle; sulfocarbonyle-disulfodiéthyle.*

PRÉPARATION

On fait réagir sur le sulfocarbonate de potassium dissous dans l'alcool le chlorure, le bromure ou l'iodure d'éthyle.

PROPRIÉTÉS

C'est une huile jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, plus dense que l'eau, d'une odeur alliacée ; il bout à 240°.

Il se combine directement avec 2 atomes de brome pour former une combinaison cristallisée en prismes hexagonaux rougeâtres, qui, exposée à l'air libre, ou traitée soit par l'eau, soit par la potasse, se scinde en ses deux composants. (Behrend.) La potasse alcoolique le dédouble en mercaptan et éthylthiocarbonate de potasse. (Salomon.) L'ammoniaque alcoolique à 100° en mercaptan et sulfocyanate d'ammoniaque (Husemann); l'acide azotique étendu l'oxyde et le transforme en acide éthylsulfureux isomérique $(C^4H^4)S^2H^2O^6$. (Husemann.)

ÉTHERS ÉTHYLPHOSPHOREUX

L'acide phosphoreux est un acide alcool bibasique et monoalcoolibue susceptible de former cinq éthers. La théorie de ces combinaisons a été longuement exposée aux *généralités sur les éthers*. (V. p. 21 et 28.)

De tous ces éthers, l'éther triéthylphosphoreux est le seul qui soit connu avec certitude à l'état de liberté; les autres ne le sont qu'à l'état de sels ou de chlorures.

ACIDE ÉTHYLPHOSPHOREUX MONOBASIQUE

$$\text{Form.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. : } (C^4H^4)PH^5O^6. \\ \text{At. : } PH^2(C^2H^5)O^5. \end{array} \right.$$

L'acide éthylphosphoreux monobasique se forme dans l'action du trichlorure de phosphore sur l'alcool; mais il est si peu stable qu'il est décomposé par l'eau, même à froid, en acide phosphoreux et alcool. Les sels ont plus de stabilité, mais ils n'affectent pas en général de formes bien définies; il n'y a que celui de plomb qui cristallise facilement. On les prépare par double décomposition, au moyen du sel de baryum et d'un sulfate soluble, ou bien en saturant la solution de l'acide par un carbonate. (Würtz.)

Éthylphosphite de baryum : $(C^4H^4)PH^2BaO^6$.

On le prépare en versant peu à peu du trichlorure de phosphore dans de l'alcool à 60 % soigneusement refroidi. Cette réaction s'effectue avec un grand dégagement de chaleur et donne naissance à l'acide éthylphosphoreux, aux acides chlorhydrique et phosphoreux et au chlorure d'éthyle.

$$2C^4H^6O^2 + H^2O^2 + PCl^3 = (C^4H^4)PH^5O^6 + (C^4H^4)HCl + HCl.$$

On voit que l'eau entre en réaction et qu'il faut pour cela employer de l'alcool étendu. On concentre le liquide au bain-marie en faisant le vide dans le ballon

qui le renferme, et en interposant sur le passage des vapeurs un tube rempli de fragments de potasse caustique. Le résidu sirupeux est saturé par du carbonate de baryte; la liqueur filtrée est évaporée dans le vide. Le résidu solide est repris par l'alcool absolu qui laisse les dernières traces de chlorure; la solution alcoolique est évaporée à siccité dans le vide.

Ce sel est très soluble dans l'eau qui le décompose au bout de peu de temps en alcool et phosphite de baryum; il est aussi très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther qui le précipite de ses solutions alcooliques.

Il est incristallisable; il se présente sous forme d'une masse blanche, friable, déliquescente; sa grande tendance à la décomposition rend sa préparation difficile. (Würtz.)

Éthylphosphite de plomb : $(C^4H^4)PH^2PbO^6$.

On l'obtient au moyen du sel de baryum : on décompose celui-ci par une quantité théorique d'acide sulfurique, on filtre; on sature la liqueur acide par du carbonate de plomb, on filtre de nouveau et l'on évapore dans le vide.

Ce sel cristallise en paillettes brillantes, grasses au toucher, inaltérables dans le vide et dans l'air sec. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther; sa solution aqueuse se dédouble à la longue en alcool et phosphite de plomb.

C'est lui qui a servi à fixer la composition de l'acide éthylphosphoreux. (Würtz.)

Chlorure de l'acide éthylphosphoreux.

On prépare ce corps $(C^4H^4)PHCl^2O^2$ en faisant tomber goutte à goutte de l'alcool absolu sur le trichlorure de phosphore bien refroidi, les deux corps étant employés en quantités équivalentes. On distille le produit de la réaction d'abord au bain-marie pour éliminer l'alcool, puis au bain d'huile en recueillant ce qui passe à 117°.

On obtient ainsi un liquide très réfringent, fumant à l'air, bouillant à 117°, possédant à 0° une densité égale à 1,316. L'eau le décompose en acides phosphoreux et chlorhydrique et en chlorure d'éthyle. (Menchutkine.)

Chlorure de l'acide éthylthiophosphoreux.

Ce dérivé $(C^4H^4)PHCl^2S^2$ qui ne diffère du précédent que par la substitution du soufre à l'oxygène, s'obtient par une réaction analogue en remplaçant l'alcool par le mercaptan. On chasse l'acide chlorhydrique par un courant d'acide carbonique; on distille au bain d'huile en recueillant ce qui passe vers 170°. Il se forme en même temps plusieurs dérivés thiophosphoreux qui compliquent la réaction.

Ce composé est un liquide incolore bouillant, à 172°-175°; sa densité a 12° est de 1,5. L'eau le dédouble en acides chlorhydrique et phosphoreux et en mercaptan. (Michaëlis.)

ACIDE ÉTHYLPHOSPHOREUX BIBASIQUE.

Form. { Éq. : $PH^2(C^4H^5)O^6$.
At. : $PH^2(C^2H^5)O^3$.

Cet acide est inconnu à l'état de liberté.

Le phosphite triéthylique, bouilli avec de l'eau de baryte concentrée, se décompose en alcool et en un sel dont la composition varie suivant la quantité de baryte employée. En faisant réagir 2 molécules d'hydrate de baryte sur 1 molécule d'éther triéthylphosphoreux, on obtient par évaporation de la liqueur dans le vide un sel ayant pour composition $P(C^4H^5)Ba^2O^6$, qui a été envisagé comme le sel neutre de l'acide éthylphosphoreux bibasique, dans lequel l'acide phosphoreux jouerait le rôle d'alcool; ce sel est incristallisable et, de plus, fort peu stable. La réaction qui lui donne naissance peut s'exprimer ainsi :

$$\underbrace{(C^4H^5)^3O^6}_{\text{Phosphite triéthylique.}} + \underbrace{2BaHO^2}_{\text{Hydrate de baryte.}} = \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{P(C^4H^5)Ba^2O^6}_{\text{Éthylphosphite di-barytique.}}$$

ACIDE DIÉTHYLPHOSPHOREUX MONOBASIQUE.

Form. { Éq. : $(C^4H^4)PH^2(C^4H^5)O^6$.
At. : $PH(C^2H^5)^2O^3$.

Cet éther, formé aux dépens de la fonction alcoolique de l'acide phosphoreux et d'une de ses fonctions basiques, n'est pas connu à l'état de liberté. En employant dans la réaction précédente 1 molécule d'éther triéthylphosphoreux pour 1 molécule d'hydrate de baryte, Railton a obtenu un corps ayant pour composition $(C^4H^4)PHBa(C^4H^5)O^6$ et qu'il considère comme le sel de baryte de l'acide diéthylphosphoreux monobasique. Ce sel est en cristaux confus, très solubles dans l'eau, légèrement solubles dans l'alcool absolu, anhydres quand ils ont été desséchés à 180°, et très déliquescents. La réaction peut s'écrire :

$$\underbrace{P(C^4H^5)^3O^6}_{\text{Phosphite triéthylique.}} + \underbrace{BaHO^2}_{\text{Hydrate de baryte.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{(C^4H^4)PHBa(C^4H^5)O^6}_{\text{Diéthylphosphite de baryum.}}$$

Le sel de baryum peut servir à préparer par double décomposition d'autres sels, mais aucun d'eux n'a été obtenu cristallisé. (Railton.)

ÉTHER DIÉTHYLPHOSPHOREUX NEUTRE.

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2PH^3O^6$.
{ At. : $PH(C^2H^5)^2O^3$.

Cet éther n'est point connu jusqu'à présent.

Son chlorure est un des produits qui résultent de la réaction du trichlorure de phosphore (1 mol.) sur l'alcool absolu (2 mol.) (Wichelhaus). Son existence est fort douteuse.

ÉTHER TRIÉTHYLPHOSPHOREUX.

Form. { Éq.: $(C^4H^4)^2PH^2(C^4H^5)O^6$.
{ At. : $P(C^2H^5)^3O^3$.

PRÉPARATION

On fait réagir le trichlorure de phosphore sur l'alcoolate de sodium :

$$PCl^3 + 3C^4H^5NaO^2 = 3NaCl + \underbrace{(C^4H^4)^2PH^2(C^4H^5)O^6}_{\text{Ether triéthyl-phosphoreux.}}$$

(Railton.)

Sa préparation est délicate; voici, d'après Railton, les précautions qu'il est indispensable d'employer.

On dissout 1 molécule d'alcoolate de sodium, bien exempt d'alcool, dans de l'éther absolu; dans cette solution énergiquement refroidie, on fait arriver goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet muni d'un tube effilé plongeant à la partie inférieure du liquide, une solution de 1 molécule de trichlorure de phosphore dans 5 fois son poids d'éther absolu. La réaction est très énergique; l'éther entre en ébullition et, absorbant ainsi de la chaleur, modère la violence du phénomène. Les corps employés doivent être bien exempts d'alcool et surtout d'eau, car il se produit quelquefois dans la distillation de l'hydrogène phosphoré, qui, en présence des moindres traces d'air et d'eau, pourrait s'enflammer et déterminer une explosion.

La réaction apaisée, on place le mélange dans un appareil distillatoire dont on chasse l'air par un courant d'hydrogène bien sec; on distille alors sans interrompre le courant de gaz, en chauffant d'abord à 100° au moyen d'un bain d'eau pour chasser l'éther, puis à 200° au moyen d'un bain d'huile, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du chlorure de sodium comme résidu.

L'éther brut est soumis à une nouvelle distillation fractionnée dans un courant d'hydrogène; on recueille ce qui passe à 188°. Si, vers la fin de l'opération il se produisait une mousse abondante, on arrêterait la distillation et on laisserait refroidir sans démonter l'appareil, car il se dégage dans ces conditions

de l'hydrogène phosphoré qui, au contact de l'air, s'enflammerait avec explosion. (Railton.)

PROPRIÉTÉS

L'éther triéthylphosphoreux est un liquide oléagineux, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Il bout dans l'air à 191° sous la pression ordinaire (à 188° dans l'hydrogène).

Sa densité est de 1,075 à 15°; sa densité de vapeur est de 5,76 dans une atmosphère d'hydrogène (théorie = 5,80).

La potasse alcoolique le décompose en alcool et diéthylphosphite de potassium. Bouilli avec un excès d'hydrate de baryte en solution concentrée, il se dégage de l'alcool et il se forme du diéthylphosphite de baryum; mais ce dernier sel conserve toujours les éléments d'une molécule d'alcool : ces deux faits tendent à démontrer que l'acide phosphoreux triatomique est seulement bibasique, et possède une atomicité alcoolique. (Railton.) Il absorbe directement l'oxygène et se transforme en différents éthers phosphoriques. Le pentachlorure de phosphore donne avec lui du chlorure éthylphosphoreux, du chlorure d'éthyle et du trichlorure de phosphore. (Geuther—Hergt.)

ÉTHER TRIÉTHYLPERTHIOPHOSPHOREUX.

Form. $\begin{cases} \text{Éq.: } (C^4H^4)^2PH^2(C^4H^5)S^6. \\ \text{At.: } P(C^2H^5)^3S^3. \end{cases}$

Syn.: *Mercaptide de phosphore.*

Formation. Il se produit dans la réaction du trichlorure de phosphore sur le mercaptan (Claesson, Michaëlis) ou sur le chlorure de l'acide éthylthiophosphoreux. (Wichelhaus, Michaëlis.)

Propriétés. Liquide sans propriétés bien définies. La chaleur le décompose en phosphore et bisulfure d'éthyle (Claesson); l'eau en acide phosphoreux et mercaptan.

ÉTHERS ÉTHYLPHOSPHOPLATINIQUES

L'éther éthylphosphoplatinique et l'éther éthyldiphosphoplatinique peuvent être considérés soit comme les éthers des acides phosphoplanitique ou diphosphoplatinique tribasiques, soit comme des combinaisons de phosphate triéthylique avec le chlorure platineux.

$$(C^4H^4)^3PH^3Pt^2Cl^2O^6 = (C^4H^4)^3PH^3O^6 + Pt^2Cl^2.$$
$$(C^4H^4)^6P^2H^6Pt^2Cl^2O^{12} = 2[(C^4H^4)^3PH^3O^6] + Pt^2Cl^2.$$

Ils ont été décrits par Schützemberger.

ÉTHER ÉTHYLPHOSPHOPLATINIQUE.

Form. { Éq.: $(C^4H^4)^3PH^3O^6.Pt^2Cl^2$.
At. : $P(C^2H^5)^3O^3.PtCl^2$.

Syn.: *Éther phosphoplatineux.* — *Phosphoplatinite d'éthyle.*

Préparation. On dissout le chlorure phosphoplatinique $PCl^3.Pt^2Cl^2$ dans l'alcool absolu; il se dégage de l'acide chlorhydrique et la température s'élève. On laisse cette solution s'évaporer lentement dans le vide; au bout d'un temps plus ou moins long, il s'est formé des cristaux qu'on lave avec une petite quantité d'eau et qu'on purifie par une seconde cristallisation dans l'alcool absolu.

Propriétés. Ce corps se présente sous forme de prismes biobliques (ou anorthiques), insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique, l'alcool, la benzine. Il fond à 85° et se décompose vers 180°.

Traité en solution alcoolique par du nitrate d'argent, il donne des composés qui se présentent sous forme de liquides rougeâtres, sirupeux et incristallisables, ayant pour formules : $(C^4H^4)^3PH^3O^6.Pt^2.Cl(AzO^6)$ et $(C^4H^4)^3PH^3O^6.Pt^2.(AzO^6)^2$.

Il se combine directement au trichlorure de phosphore pour donner le composé $(C^4H^4)^3PH^3O^6.Pt^2Cl^2.PCl^3$, qui au contact de l'alcool absolu donne naissance à l'éther diphosphoplatinique.

Il absorbe directement l'éthylène et l'oxyde de carbone et forme : avec le premier de ces corps, le composé $2[(C^4H^4)^3PH^3O^6.Pt^2Cl^2]C^4H^4$, liquide huileux, insoluble dans l'eau et qui abandonne son éthylène quand on le met en présence de trichlorure de phosphore ou d'ammoniaque; avec le deuxième, le composé $(C^4H^4)^3PH^3O^6.Pt^2Cl^2.C^2O^2$, corps insoluble dans l'eau et se décomposant spontanément à la longue.

Il fixe directement l'ammoniaque et la toluidine et fournit des bases très complexes. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans l'éther phosphoplatinique dissous dans la benzine, le liquide se prend en une masse de cristaux incolores, prismatiques, qui sont le chlorhydrate d'une base :

$$(C^4H^4)^3PO^3O^6.Pt^2Cl^2.2AzH^3;$$

le chloroplatinate de cette base est jaune clair cristallin, soluble dans l'eau chaude; il a pour formule : $(C^4H^4)^3PH^3O^6.Pt^2Cl^2.(AzH^3)^2(PtCl^2)^2$. (Schützenberger et Fontaine.)

ÉTHER ÉTHYLDIPHOSPHOPLATINIQUE

Form. { Éq.: $[(C^4H^4)^3PH^3O^6]^2[Pt^2Cl^2]$.
At.: $[P(C^2H^5)^3O^3]^2PtCl^2$.

Syn.: *Éther phosphoplatinique. — Diphosphoplatinate d'éthyle.*

Préparation. On dissout le chlorure diphosphoplatinique $Pt^2Cl^2.P^2Cl^6$ dans l'alcool absolu; on ajoute de l'eau à la dissolution, il se précipite un liquide jaune clair, huileux et qui, séparé et plongé dans un mélange réfrigérant, se prend en cristaux prismatiques mono ou biobliques; cette cristallisation est difficile à réaliser, le corps restant fréquemment en surfusion.

Ses propriétés sont peu connues. (Schützemberger et Fontaine.)

ÉTHERS ÉTHYLPHOSPHORIQUES

Les premiers essais faits dans le but d'éthérifier l'acide phosphorique ont été tentés sans succès par Scheele, Lavoisier, les académiciens de Dijon, Rondet jeune. Bouley père, en 1807, démontra que l'action de l'acide phosphorique concentré sur l'alcool était analogue à celle de l'acide sulfurique. A la même époque, Dabit venait de publier ses remarques sur la formation de l'acide sulfovinique; l'attention des chimistes se tourna donc vers cette nouvelle série de phénomènes. Lassaigne, essayant avec l'acide phosphorique vitreux le procédé de préparation de l'acide sulfovinique, découvrit le sel de chaux d'un acide organique dont les propriétés lui parurent se rapprocher tellement de celles de l'acide sulfovinique, que, sans l'analyser, il l'appela par analogie acide phosphovinique.

La découverte de l'acide phosphovinique et de ses sels est due réellement à Pelouze. Depuis lors, la découverte de la tribasicité de l'acide phosphorique conduisit à chercher d'autres éthers. Vœgeli découvrit l'acide diéthylphosphorique et l'éther triéthylphosphorique; Clermont l'éther pyrophosphorique; Carius les dérivés sulfurés de ces éthers dans lesquels le soufre remplace l'oxygène.

L'acide phosphorique tribasique forme trois éthers qui sont :

L'acide monéthylphosphorique bibasique.	$(C^4H^4)PH^3O^8$
L'acide diéthylphosphorique monobasique.	$(C^4H^4)^2PH^3O^8$
L'éther triéthylphosphorique neutre	$(C^4H^4)^3PH^3O^8$

Chacun de ces éthers fournit des dérivés sulfurés ou séléniés où l'oxygène est remplacé en totalité ou en partie par du soufre ou du sélénium. Voilà ceux de ces dérivés qui sont connus :

L'acide monéthylthiophosphorique	$(C^4H^4)PH^3S^2O^6$
L'acide diéthylthiophosphorique.	$(C^4H^4)^2PH^3S^2O^6$
— — dithio —	$(C^4H^4)^2PH^3S^4O^4$
— — perthio —	$(C^4H^4)^2PH^3S^8$
L'éther triéthylthiophosphorique	$(C^4H^4)^3PH^3S^2O^6$
— — dithio —	$(C^4H^4)^3PH^3S^4O^4$
— — trithio —	$(C^4H^4)^3PH^3S^6O^2$
— — perthio —	$(C^4H^4)^3PH^3S^8$
— — disélénio —	$(C^4H^4)^3PH^3Se^4O^4$

L'acide pyrophosphorique bibasique peut former deux éthers ; on ne connaît que l'éther neutre : $[(C^4H^4)^2PH^2O^7]^2$ ou $(C^4H^4)^4P^2H^4O^{14}$, et ses dérivés dithionique, trithionique et pentathionique.

L'acide métaphosphorique monobasique ne forme qu'un éther ; cet éther est peu connu.

ACIDE MONÉTHYLPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)PH^3O^8$.
{ At. : $C^2H^5.PH^2O^4$.

Syn. : *Acide phosphovinique*. — *Acide phosphétylique*.

FORMATION

Cet acide se forme dans l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool (Lassaigne, Pelouze) et sur l'éther (Vœgeli) ; dans celle de l'oxychlorure de phosphore sur l'alcool étendu d'eau. (Schiff.)

PRÉPARATION

On mélange parties égales d'alcool à 95 °/₀ et d'acide phosphorique vitreux, la température s'élève jusqu'à 80° environ ; on la maintient quelques minutes, puis on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures. On l'étend alors de 7 à 8 fois son volume d'eau ; on sature ce liquide par du carbonate de baryte, et on le fait bouillir pour chasser l'excès d'alcool. On laisse refroidir jusqu'à 50°-60°, à cause du maximum de solubilité du sel de baryte, et l'on filtre. Il se dépose un sel qui est le phosphovinate de baryte. On le redissout dans l'eau, on le décompose par la quantité théorique d'acide sulfurique ; on filtre et on évapore le liquide d'abord au bain de sable, puis dans le vide. (Pelouze.)

On peut remplacer le carbonate de baryum par celui de plomb, et décomposer par l'hydrogène sulfuré la solution de phosphovinate de plomb. (Vœgeli.)

PROPRIÉTÉS

L'acide phosphovinique est un liquide sirupeux qui, amené à un degré de concentration suffisant, laisse déposer de petits cristaux brillants ; un froid de 22° ne peut amener la totalité de la masse à cristalliser. Il est un peu plus stable que l'acide sulfovinique, néanmoins la chaleur le décompose. Il est miscible à l'eau, l'alcool, l'éther en toutes proportions.

L'eau le décompose mais très lentement, ses solutions peuvent être amenées à un certain degré de concentration sans se décomposer. Il chasse l'acide carbonique des carbonates; il donne avec le fer et le zinc un dégagement d'hydrogène; il coagule l'albumine; chauffé avec l'acétate de potasse, il donne de l'acétate d'éthyle.

ÉTHYLPHOSPHATES

L'acide phosphovinique étant bibasique peut former deux séries de sels ayant pour formules : $(C^4H^4)PH^2MO^8$ et $(C^4H^4)PHM^2O^8$; on ne connaît que les sels de la seconde formule, c'est-à-dire les sels neutres.

Éthylphosphate de baryum. $(C^4H^4)PHBa^2O^8+6H^2O^2$.

On a vu plus haut sa préparation. Il constitue des prismes orthorhombiques qui, par suite de la troncature des angles dièdres aigus, présentent l'aspect de tables hexagonales. Il s'effleurit à l'air mais ne perd complètement son eau de cristallisation qu'à 120°, le sel présente un maximum de solubilité à 40°. (Pelouze.)

A 0°	100 p. d'eau dissolvent	3,40	p. de sel.
20°	—	6,70	—
40°	—	9,36	—
60°	—	8,08	—
80°	—	4,49	—
100°	—	2,80	—

Il cristallise avec 6 molécules d'eau à la température ordinaire, avec 7 mol. à 50°-60°, avec 1 mol. à 100°. (Church.)

Éthylphosphate de strontium. Cristaux hydratés plus solubles à froid qu'à chaud. Il s'obtient par double décomposition.

Éthylphosphate de calcium. $(C^4H^4)PHCa^2O^8+2H^2O^2$.

Il se prépare comme celui de baryum ; il forme de petites paillettes cristallines peu solubles dans l'eau, mais plus à froid qu'à l'ébullition. (Pelouze.)

Éthylphosphate de plomb. $(C^4H^4)PHPb^2O^8$.

Sa préparation est calquée sur celle du composé barytique. On peut encore l'obtenir par double décomposition au moyen du phosphovinate de baryum et

de l'acétate de plomb. Il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude. Il perd son eau de cristallisation vers 140°. (Church.)

Éthylphosphate d'argent. $(C^4H^4)PHAg^2O^8$. Sel cristallin peu soluble dans l'eau. Il se prépare comme l'éthylphosphate de plomb.

Éthylphosphate de fer. $(C^4H^5, PO^8)^3Fe^2 + 3H^2O^2$.

Éthylphosphate d'aluminium. $(C^4H^5 . PO^8)^3Al^2 + 3H^2O^2$.

Les deux sels s'obtiennent en précipitant une solution bouillante de phosphovinate d'argent par du perchlorure de fer ou d'aluminium. Lorqu'on emploie un mélange des deux chlorures il se précipite un sel mixte ayant pour formule $(C^4H^5PO^8)^3Al.Fe + 3H^2O^2$. (Church.)

Les éthylphosphates de potassium, de sodium, d'ammonium, sont très déliquescents et pour cela s'obtiennent très difficilement en cristaux ayant une composition bien définie. Celui de sous-oxyde de mercure et celui d'uranyle n'ont pas été obtenus cristallisés. (Church.)

En faisant dissoudre à l'ébullition de l'anhydride arsénieux dans une solution saturée d'éthylphosphate de plomb ou d'argent, on obtient un sel possédant une formule analogue à celle des phosphovinates de fer et d'aluminium : $(C^4H^5PO^8)^3As^2$. Il se présente sous forme de cristaux foliacés, mais il est assez difficile à préparer, l'eau le décomposant légèrement.

CHLORURE DE L'ACIDE ÉTHYLPHOSPHORIQUE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^4H^4)PHCl^2O^4 \\ \text{At. : } C^2H^5O.POCl^2 \end{cases}$$

Formation. Il prend naissance dans la réaction de l'oxychlorure de phosphore sur l'alcool absolu; dans celle du chlore sur un mélange formé de 1 molécule de chlorure de phosphore et de 2 molécules d'alcool, suivant les équations :

$$PCl^3O^2 + 2C^4H^6O^2 = (C^4H^4)PHCl^2O^4 + C^4H^4(HCl) + H^2O^2$$

$$\begin{cases} PCl^3 + 2C^4H^6O^2 = (C^4H^4)^2PH^2ClO^4 + 2HCl \\ (C^4H^4)^2PH^2ClO^4 + Cl^2 = (C^4H^4)PHCl^2O^4 + C^4H^5Cl \end{cases}$$

(Wichelhaus.)

Il se forme encore lorsqu'on fait réagir à 110° l'éther phosphorique sur l'oxychlorure de phosphore. (Chambon.)

$$(C^4H^4)^3PH^3O^8 + 2PO^2Cl^3 = 3[(C^4H^4)PHCl^2O^4].$$

Propriétés. C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 167° dans un courant d'hydrogène; à l'air ordinaire l'ébullition le décompose en chlorure d'éthyle, acide phosphorique et oxychlorure de phosphore. L'eau le décompose en acides chlorhydrique et éthylphosphorique. (Wichelhaus.)

ACIDE MONÉTHYLTHIOPHOSPHORIQUE

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. : } (C^4H^4)PH^5S^2O^6. \\ \text{At. : } C^2H^5PH^2O^3S. \end{array} \right.$

Syn. : *Acide éthylsulfophosphorique.*

Préparation. On ne le connaît qu'à l'état de dissolution plus ou moins concentrée, ou de combinaison saline.

On l'obtient en solution alcoolique en faisant réagir le sulfochlorure de phosphore sur l'alcool. (Chevrier.)

$$3C^4H^6O^2 + PS^2Cl^3 = (C^4H^4)PH^5S^2O^6 + 2C^4H^5Cl + HCl.$$

Le sel de potasse et celui de soude se préparent en faisant agir le sulfochlorure de phosphore sur l'alcoolate de potassium ou de sodium ou simplement sur la potasse ou la soude dissoute dans l'acool. (Cloez.)

$$C^4H^6O^2 + 5KHO^2 + PS^2Cl^3 = \underbrace{(C^4H^4)PHK^2S^2O^6}_{\text{Éthylthiophosphate de potassium.}} + 3KCl + 3H^2O^2$$

Les sels de baryte et de chaux se préparent en saturant la solution de l'acide par le carbonate correspondant.

Ces sels ont pour formules : $(C^4H^4)PHK^2S^2O^6$; $(C^4H^4)PHNa^2S^2O^6$; $(C^4H^4)PHBa^2S^2O^6$; $(C^4H^4)PHCa^2S^2O^6$.

ACIDE DIÉTHYLPHOSPHORIQUE

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. : } (C^4H^4)^2PH^3O^8. \\ \text{At. : } (C^2H^5)^2PHO^4. \end{array} \right.$

PRÉPARATION

Lorsqu'on fait réagir l'acide phosphorique sur l'alcool, l'acide phosphovinique n'est pas le seul produit de la réaction, il se forme simultanément de l'acide diéthylphosphorique et de l'éther triéthylphosphorique. Voici comment on procède pour isoler l'acide diéthylphosphorique.

On mélange parties égales d'acide phosphorique vitreux et d'alcool, en opérant comme pour la préparation de l'acide phosphovinique. Le produit de la réaction, étendu d'eau et privé de l'excès d'alcool, est saturé par du carbonate de plomb; l'excès d'acide phosphorique et l'acide phosphovinique sont précipités; l'éther triéthylique reste en solution dans l'eau ainsi que le diéthylphosphate de plomb. On évapore ; par la concentration, ce liquide abandonne une nouvelle quantité de phosphovinate de plomb et devient acide. On la sature de

nouveau, et, par une nouvelle concentration le diéthylphosphate de plomb cristallise en houppes soyeuses ressemblant à de la caféine. On le met en suspension dans l'eau, on le décompose par l'hydrogène sulfuré et on évapore la solution acide dans le vide. (Vœgeli.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide sirupeux, incristallisable, décomposable par la chaleur. Ses sels sont mieux connus.

DIÉTHYLPHOSPHATES

L'acide diéthylphosphorique est monobasique. Les sels de baryum et de calcium s'obtiennent comme celui de plomb dont on a vu la préparation plus haut ; les autres se préparent au moyen du sel de plomb et d'un sulfate soluble. Ils sont tous solubles dans l'eau.

Diéthylphosphate de plomb : $(C^4H^4)^2PH^2PbO^8$. Il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud. Il fond à 180°. Il se décompose à 190° en phosphovinate de plomb et éther triéthylphosphorique.

$$2[(C^4H^4)^2PH^2PbO^8] = (C^4H^4)PHPb^2O^8 + (C^4H^4)^3PH^3O^8.$$

Diéthylphosphate de baryum : $(C^4H^4)^2PH^2BaO^8$.

Diéthylphosphate de calcium : $(C^4H^4)^2PH^2CaO^8$.

Ces deux sels se préparent comme celui de plomb et cristallisent comme lui. Ils sont solubles dans l'alcool faible. Les produits de leur distillation sèche renferment de l'éther triéthylphosphorique.

Les sels des autres métaux ont des formules et des propriétés analogues. (Vœgeli.)

Chlorure de l'acide diéthylphosphorique.

Le corps qui a pour formule $(C^4H^4)^2PH^2ClO^6$ est très instable ; il se forme dans la réaction de l'oxychlorure de phosphore (1 mol.), sur l'alcool absolu (2 mol.). (Wichelhaus.)

ACIDE DIÉTHYLTHIOPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2PH^3S^2O^6$.
At. : $(C^2H^5)^2PHSO^3$.

On obtient cet acide en même temps que l'éther triéthyldithiophosphorique en faisant réagir le persulfure de phosphore sur l'alcool :

$$\underbrace{5C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{2PS^5}_{\text{Persulfure de phosphore.}} = 2H^2S^2 + \underbrace{(C^4H^4)^2PH^3S^2O^6}_{\text{Acide diéthylthiophosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)^3PH^3S^4O^4}_{\text{Éther triéthyldithiophosphorique.}}.$$

C'est un liquide visqueux, soluble dans l'eau et l'alcool ; ses solutions étendues peuvent supporter l'ébullition sans se décomposer, mais l'acide se décompose par la distillation sèche en donnant du mercaptan. Il forme des sels très stables dont la plupart se dissolvent dans l'eau, l'alcool et même l'éther; cependant celui d'argent est très peu soluble dans l'eau. On a préparé les sels de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de calcium, de zinc, de plomb et d'argent. Ils ont pour formule générale $(C^4H^4)PH^2MS^2O^6$. (Carius.)

ACIDE DIÉTHYLDITHIOPHOSPHORIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq.} : (C^4H^4)^2PH^5S^4O^4. \\ \text{At.} : (C^2H^5)^2PHS^2O^2. \end{cases}$

Il se forme comme produit secondaire dans la réaction qui a donné naissance à l'acide diéthylthiophosphorique.

Il prend encore naissance lorsqu'on chauffe en vase clos l'éther triéthyldithiophosphorique avec le mercaptan :

$$\underbrace{(C^4H^4)^3PH^5S^4O^4}_{\text{Éther triéthyl-dithiophosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)H^2S^2}_{\text{Mercaptan.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2PH^5S^4O^4}_{\text{Acide diéthyl-dithiophosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)^2H^2S^2}_{\text{Éther sulfhydrique neutre.}}$$

La même réaction se produit ; quant au mercaptan éthylique on substitue les mercaptans méthylique ou amylique, seulement il se forme de l'éther éthylméthylsulfhydrique ou éthylamylsulfhydrique.

Le sel de potassium se forme lorsqu'on remplace le mercaptan par le sulfhydrate de potassium; on obtient du mercaptan au lieu d'éther sulfhydrique neutre :

$$\underbrace{(C^4H^4)^3PH^5S^4O^4}_{\text{Éther triéthyl-dithiophosphorique.}} + \underbrace{KHS^2}_{\text{Sulfhydrate de potassium.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2PH^4KS^4O^4}_{\text{Acide diéthyl-dithiophosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)H^2S^2}_{\text{Mercaptan.}}$$

Cet acide ressemble beaucoup, par ses propriétés et celles de ses sels, à l'acide diéthylthiophosphorique. (Carius.)

ACIDE DIÉTHYLPERTHIOPHOSPHORIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq.} : (C^4H^4)^2PH^5S^8. \\ \text{At.} : (C^2H^5)^2PHS^4. \end{cases}$

On prépare le sel de potassium en traitant l'éther triéthylperthiophosphorique par le sulfhydrate de potassium en solution alcoolique :

$$\underbrace{(C^4H^4)^3PH^5S^8}_{\text{Éther triéthyl-perthiophosphorique.}} + KHS^2 = \underbrace{(C^4H^4)^2PH^5S^8}_{\text{Acide diéthyl-perthiophosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)H^2S^2}_{\text{Mercaptan.}}$$

L'acide libre cristallise en petits prismes jaunes. (Carius.)

ÉTHER TRIÉTHYLPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3PH^3O^8$.
At. : $(C^2H^5)^3PO^4$.

Syn. : *Phosphate triéthylique.*

FORMATION

Cet éther se forme dans la décomposition du diéthylphosphate de plomb par la chaleur à 190°-200°. Il se rencontre avec les deux éthers acides dans le produit brut de l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool ou sur l'éther. (Vœgeli.)

PRÉPARATION

1. On mélange 3 mol. d'iodure d'éthyle avec 1 mol. de phosphate d'argent tribasique et on chauffe au bain-marie pour achever la réaction. On épuise la matière avec de l'éther, on filtre et on distille d'abord au bain-marie pour enlever l'éther, puis au bain d'huile à 160° pour enlever le reste de l'éther et l'iodure d'éthyle. On distille alors le résidu dans le vide et l'on recueille ce qui passe avant 140°. (Ph. de Clermont.)

2. On fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool absolu et additionné d'éther pour éviter l'élévation de température. (Limpricht.)

$$3C^4H^5NaO^2 + PO^2Cl^3 = 3NaCl + (C^4H^4)^3PH^3O^8.$$

On purifie l'éther comme précédemment.

3. On arrose l'anhydride phosphorique de 3 ou 4 fois son volume d'éther anhydre, puis de la moitié environ de l'alcool absolu qu'exige la quantité d'anhydride phosphorique employé pour former du phosphate triéthylique. Il se forme du phosphate triéthylique et du phosphate diéthylique. Ceux-ci sont très solubles dans l'éther qui ne dissout pas l'acide phosphorique en excès; celui-ci constitue, avec l'eau mise en liberté, une masse visqueuse qu'on sépare facilement de la couche éthérée. On élimine l'excès d'éther par distillation au bain-marie; puis on soumet le résidu à une rectification; l'éther triéthylique distille seul dans ces conditions. (Carius.)

PROPRIÉTÉS

L'éther phosphorique est un liquide incolore, tachant le papier comme une huile. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, mais elle le transforme à la longue en acide diéthylphosphorique. Sa densité est de 1,086 à 0° (de Clermont); de 1,072 à + 12° (Limpricht). Il bout à 215°. (Carius. — Limpricht.)

Chauffé à 250° en tubes scellés avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il se décompose en diéthylphosphate d'ammoniaque et éthylamine. (Clermont.)

ÉTHER TRIÉTHYLTHIOPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3PH^3S^2O^6$.
At. : $(C^2H^5)^3PH^3SO^3$.

Ce corps est un de ceux qui prennent naissance dans la réaction complexe du sulfochlorure de phosphore sur l'alcool ou l'alcoolate de sodium. Il ne jouit pas de propriétés nettes; il est très instable, décomposable par la distillation, insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle. (Wichelhaus — Chevrier.)

ÉTHER TRIÉTHYLDITHIOPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3PH^3S^4O^4$.
At. : $(C^2H^5)^3PH^3S^2O^2$.

Préparation. — Ce dérivé prend naissance, comme on l'a vu plus haut, en même temps que l'acide diéthylthiophosphorique, dans l'action du pentasulfure de phosphore sur l'alcool :

$$5C^4H^6O^2 + 2PS^5 = \underbrace{(C^4H^4)^2PH^3S^2O^6}_{\text{Acide diéthyl-thiophosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)^3PH^3S^4O^4}_{\text{Éther triéthyl-dithiophosphorique.}} + 2H^2S^2.$$

Le premier de ces corps étant soluble dans l'alcool et pouvant être salifié, l'éther dithiophosphorique peut en être facilement séparé.

Propriétés. — C'est un liquide oléagineux; il distille sans altération seulement dans un courant de vapeur d'eau.

On a vu plus haut (V. acide diéthyldithiophosphorique) que, chauffé avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse ou d'ammoniaque, il donne naissance à de l'acide diéthyldithiophosphorique et à du mercaptan :

$$\underbrace{(C^4H^4)^3PH^3S^4O^4}_{\text{Éther triéthyl-dithiophosphorique.}} + KHS^2 = \underbrace{(C^4H^4)^2PH^2KS^4O^4}_{\text{Diéthyl-dithio-phosphate de potassium.}} + \underbrace{(C^4H^4)H^2S^2}_{\text{Mercaptan.}}$$

Avec le mercaptan éthylique, il se forme du sulfure neutre d'éthyle et de l'acide diéthyldithiophosphorique :

$$\underbrace{(C^4H^4)^3PH^3S^4O^4}_{\text{Éther dithio-phosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)H^2S^2}_{\text{Mercaptan éthylique.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2PH^3S^4O^4}_{\text{Acide diéthyldi-thiophosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)^2H^2S^2}_{\text{Éther sulfhy-drique neutre.}}$$

En remplaçant le mercaptan éthylique par le mercaptan méthylique ou

amylique, on obtient également l'acide diéthyldithiophosphorique et du sulfure d'éthyle et de méthyle ou d'éthyle et d'amyle :

$$(C^4H^4)^3PH^3S^4O^4 + \underbrace{(C^2H^2)H^2S^2}_{\text{Mercaptan méthylique.}} = (C^4H^4)^2PH^3S^4O^4 + \underbrace{(C^4H^4)(C^2H^2)H^2S^2}_{\text{Éther éthylméthylsulfhydrique.}}$$

(Carius.)

ÉTHER TRIÉTHYLTRITHIOPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3PH^3S^6O^2$.
At. : $(C^2H^5)^3PH^3S^3O$.

Formation. — Ce corps, très instable et fort peu connu, se forme entre autres produits dans l'action de l'oxychlorure de phosphore ou de l'anhydride phosphorique sur le mercaptan :

$$2PO^5 + \underbrace{5[(C^4H^4)H^2S^2]}_{\text{Mercaptan.}} = \underbrace{(C^4H^4)^3PH^3S^2O}_{\text{Ether triéthyltrithiophosphorique.}} + \underbrace{(C^4H^4)^2PH^3S^4O^4}_{\text{Acide diéthyldithiophosphorique.}} + 2H^2O^2$$

La réaction achevée, on voit se séparer un liquide huileux, qu'on lave à l'eau. Il est décomposé par l'eau à la longue, par les alcalis très rapidement.

ÉTHER TRIÉTHYLPERTHIOPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3PH^3S^8$.
At. : $(C^2H^5)^3PH^3S^4$.

Formation. — Il se produit en même temps que l'acide diéthylperthiophosphorique, lorsqu'on fait réagir le pentasulfure de phosphore sur le mercaptan, ou mieux sur le mercaptide de mercure ; il se forme dans ce second cas du sulfure de mercure au lieu d'hydrogène sulfuré, et du diéthylperthiophosphate de mercure qui est cristallisé, de sorte que l'éther perthiophosphorique peut être isolé facilement sans mélange d'acide diéthylperthiophosphorique :

$$\underbrace{4PS^5}_{\text{Pentasulfure de phosphore.}} + \underbrace{10C^4H^5HgS^2}_{\text{Mercaptide de mercure.}} = \underbrace{8HgS}_{\text{Sulfure de mercure.}} + \underbrace{2[(C^4H^4)^2PH^2HgS^8]}_{\text{Diéthylperthiophosphate de mercure.}} + \underbrace{2[(C^4H^4)^3PH^3S^8]}_{\text{Éther triéthylperthiophosphorique.}}$$

Propriétés. — C'est un liquide huileux, d'une couleur ambrée, très instable. Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, il donne du diéthylperthiophosphate de potassium et du mercaptan. (Carius.)

ÉTHER TRIÉTHYLDISÉLÉNIOPHOSPHORIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } (C^4H^4)^3PH^3Se^4O^4. \\ \text{At. : } (C^2H^5)^3PH^3Se^2O^2. \end{cases}$

Préparation. — On traite le séléniure de phosphore PSe^5 par l'alcool absolu : l'attaque a lieu dès la température ordinaire. Lorsqu'elle est achevée, on filtre, on étend le liquide d'une grande quantité d'eau et on l'abandonne à lui-même. Il se dépose un liquide oléagineux qu'on dessèche dans le vide et qui constitue l'éther diséléniophosphorique. Ce composé est analogue à l'éther dithiophosphorique et prend naissance par une réaction analogue. Néanmoins il a été impossible d'isoler l'acide diéthyldéséléniophosphorique qui, par analogie, devrait se former simultanément.

Propriétés. — Ce dérivé sélénié est encore plus instable que les dérivés sulfurés. C'est un liquide visqueux, décomposable par l'eau chaude avec dépôt de sélénium. Ses sels ne sont pas plus stables que lui. (Boyen.)

ÉTHER ÉTHYLPYROPHOSPHORIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } [(C^4H^4)^2PH^2O^7]^2 - (C^4H^4)^4P^2H^4O^{14}. \\ \text{At. : } (C^2H^5)^4P^2O^7. \end{cases}$

L'acide pyrophosphorique est bibasique (certains chimistes doublant sa formule il devient alors tétratomique); il peut donc former deux éthers : on ne connaît que l'éther neutre.

PRÉPARATION

On chauffe à 100°, dans un matras scellé, de l'iodure d'éthyle avec un excès de pyrophosphate d'argent, tous deux bien secs. On épuise la masse par de l'éther, on filtre, on distille au bain-marie pour enlever l'éther. Ensuite on soumet le résidu visqueux à une température de 130° environ, en même temps qu'à un courant d'air sec, pour enlever le reste de l'éther et l'iodure en excès. Enfin on le chauffe à 140° dans le vide pour enlever les dernières traces de ces deux corps. (P. de Clermont.)

PROPRIÉTÉS

Liquide visqueux, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Densité à $0° = 1,191$; à $17° = 1,172$. Il s'acidifie promptement à l'air humide. Il ne bout pas sans se décomposer.

ÉTHER ÉTHYLDITHIOPYROPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $[(C^4H^4)^2PH^2S^2O^5]^2 — (C^4H^4)^4P^2H^4S^4O^{10}$.
At. : $(C^2H^5)^4P^2S^2O^5$.

Il se prépare en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur l'éther triéthylthiophosphorique :

$$2[(C^4H^4)^3PH^3S^2O^6] + 2S^2H^2O^8 = (C^4H^4)^4P^2H^4S^4O^{10} + 2(C^4H^4)S^2H^2O^8 + H^2O^2.$$

C'est un liquide assez soluble dans l'eau ; il se décompose à la distillation. (Carius.)

ÉTHER ÉTHYLTRITHIOPYROPHOSPHORIQUE

Form. { Éq.: $[(C^4H^4)^2PH^2S^3O^4]^2 — (C^4H^4)^4P^2H^4S^6O^8$.
At. : $(C^2H^5)^4P^2S^3O^4$.

Il se forme avec des produits plus complexes dans l'action prolongée du bromosulfure de phosphore PS^3Br^2 sur l'alcool absolu. Il a été peu étudié. (Michaelis.)

ÉTHER ÉTHYLPENTATHIOPYROPHOSPHORIQUE

Form. { Éq.: $[(C^4H^4)^2PH^2S^5O^2]^2 — (C^4H^4)^4P^2H^4S^{10}O^4$.
At. : $(C^2H^5)^4P^2S^5O^2$.

Composé fort peu connu ; il paraît constituer des cristaux fusibles à 71°-72°, et facilement transformables en acide diéthyldithiophosphorique. (Carius.)

ÉTHER ÉTHYLMÉTAPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)PHO^6$.
At. : $(C^2H^5)PO^3$.

L'acide métaphosphorique étant monobasique ne peut former qu'un seul éther. On prépare celui-ci en traitant à 100° environ le métaphosphate de plomb par l'iodure d'éthyle. Ses propriétés sont difficiles à constater, car il bout en se décomposant et l'eau même froide le transforme en acide éthylphosphorique.

En soumettant l'éther triéthylthiophosphorique à un contact prolongé avec l'acide sulfurique concentré, on obtient un corps possédant la formule d'un acide éthylthiométaphosphorique $(C^4H^4)PHS^2O^4$. (Carius.)

ÉTHER ÉTHYLARSÉNIEUX

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3AsO^3,3HO$.
At. : $(C^2H^5)^3AsO^3$.

Syn.: *Arsénite d'éthyle.*

PRÉPARATION

1. On chauffe pendant vingt heures à 110°, en vase clos, de l'iodure d'éthyle avec un excès d'arsénite d'argent. On le sépare du résidu par la distillation. (Crafts.)

2. On chauffe à 220°, pendant deux heures, en tubes scellés, l'éther orthosilicique avec un léger excès d'acide arsénieux: dans ces conditions l'acide silicique est chassé de sa combinaison éthérée. On obtient ainsi une quantité d'éther arsénieux presque théorique. On le sépare par la distillation du résidu d'acides arsénieux et silicique. (Crafts.)

3. On le prépare encore, à la manière de l'éther méthylarsénieux, par la réaction du chlorure ou du bromure d'arsenic sur l'alcoolate de sodium. La réaction inverse qui s'exerce entre l'alcoolate de sodium et l'éther arsénieux déjà formé rend indispensables les précautions indiquées par l'auteur; celles-ci ont été indiquées à propos de l'éther méthylarsénieux (*Voir ce mot*). (Crafts.)

PROPRIÉTÉS

L'éther arsénieux bout sans décomposition à 165-166° ; sa densité, comparée à celle de l'eau à 4°, est égale à 1,224. Sa densité de vapeur est de 7,615 à 209° et de 7,589 à 267° (théorie = 7,267).

L'eau le décompose immédiatement en donnant un précipité d'acide arsénieux. (Crafts).

ÉTHER ÉTHYLARSÉNIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3AsO^5.3HO$.
At. : $(C^2H^5)^3AsO^4$.

Syn.: *Éther arsénique. — Arséniate d'éthyle.*

Le véritable éther arsénique a été découvert par Crafts. Les acides arsénio-viniques ou éthylarséniques ne sont pas encore connus.

PRÉPARATION

On chauffe à 110°, en tubes scellés, pendant vingt heures, de l'iodure d'éthyle avec un léger excès d'arséniate d'argent, en présence d'éther anhydre (deux

fois le volume de l'iodure d'éthyle employé). On sépare l'arséniate d'éthyle de l'iodure d'argent par des lavages à l'éther ; on chasse celui-ci complètement en chauffant le liquide à 110° dans un courant d'acide carbonique sec ; enfin on distille à basse pression. (Crafts.)

PROPRIÉTÉS

L'éther arsénique est un liquide incolore. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, cette solution se comporte avec les réactifs comme une solution d'acide arsénique. Il bout et distille sans altération à 148°-153° sous la pression de 0,060^{mm} ; à la pression ordinaire il commence à distiller vers 235°-238°, mais vers la fin il se décompose. (Crafts.)

On ne connaît pas d'autre méthode de préparation. En chauffant l'éther orthosilicique avec l'anhydride arsénique, celui-ci est réduit, il se dégage une grande quantité d'éthylène et il se forme de l'éther arsénieux. (Crafts.)

L'action prolongée de l'acide arsénique sur l'alcool donne naissance à de l'éther ordinaire. (Boullay.)

ÉTHERS ÉTHYLBORIQUES

On ne connaît avec certitude que le borate triéthylique $(C^4H^4)^3, BoH^3O^6 = (C^4H^4)^3 BoO^3, 3HO$ dérivant de l'acide orthoborique BoH^3O^6 ou $BoO^3, 3HO$.

Cependant on a décrit deux autres composés qui sont : 1° Le borate monoéthylique $(C^4H^4) BoO^3, HO$, qui dérive suivant les uns de l'acide métaborique BoO^3HO ; suivant les autres d'un anhydro-hydrate plus condensé $BoH^3O^6 + BoO^3 - HO = Bo^2H^2O^8 = 2 BoO^3, HO$; dans ce cas il faut doubler sa formule ; 2° le triborate monoéthylique $(C^4H^4) BoO^3, HO. 2BoO^3$ qu'on peut considérer soit comme un éther acide, soit comme un éther dérivé d'un anhydro-hydrate plus condensé.

ÉTHER MONÉTHYLBORIQUE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^4H^4) BoO^3, HO. \\ \text{At. : } BoO^2(C^2H^5). \end{cases}$$

Syn. : *Borate monéthylique. Métaborate d'éthyle.*

Préparation : 1° On chauffe dans un digesteur à 120° 1 molécule d'éther triéthylborique avec 2 molécules d'anhydride borique. (H. Schiff et Bechi.)

$$(C^4H^4)^3BoO^3, 3HO + 2BoO^3 = 3 [(C^4H^4) BoO^3, HO].$$

2° Dans la préparation de l'éther triéthylique par le procédé de Schiff et Bechi, on opère en mettant un excès d'anhydride borique en présence d'alcool ; le résidu de la préparation chauffé vers 150° renferme l'excès d'anhydride et

l'éther monoéthylique provenant de la réaction de l'anhydride borique sur l'éther triéthylique. On extrait ce dernier au moyen de l'éther qui ne dissout pas l'anhydride borique.

Propriétés. — Elles sont peu nettes ; c'est un liquide dense, qui ne peut distiller sans décomposition ; à 260°-290°, il se dédouble un borate trialcoolique et triborate monoalcoolique :

$$4\,\underbrace{[(C^4H^4)BoO^5, HO]}_{\text{Borate monéthylique.}} = \underbrace{(C^4H^4)^3BoO^5, 3HO}_{\text{Borate triéthylique.}} + \underbrace{(C^4H^4)BoO^5, HO\,(BoO^5)^2}_{\text{Triborate monéthylique.}}$$

La décomposition pour être complète exige une température de 260° à 290°. C'est ce qui explique comment Ebelmen et Bouquet qui ne chauffaient qu'à 200° ont décrit un tétraborate diéthylique, lequel n'était qu'un mélange de monoborate et de triborate monéthyliques. (Schiff et Bechi.)

Ce composé réagit sur l'alcool éthylique pour former l'éther triéthylborique (*voy.* plus bas) et sur les autres alcools pour former des éthers mixtes. C'est ainsi que l'on obtient :

Au moyen de l'alcool méthylique : l'éther *méthyldiéthylborique*, bouillant à 100°-105° et dont la densité à 0° = 0,904.

Au moyen de l'alcool isoamylique : l'éther *éthyldiisoamylborique* $(C^4H^4)(C^{10}H^{10})^2BoH^3O^6$, bouillant à 210°-215°, dont la densité à 0° = 0,876 ; et l'éther *diéthylisoamylborique* $(C^4H^4)^2(C^{10}H^{10})BoH^3O^6$ bouillant à 173°-175°, dont la densité est de 0,858 à 26°. (Schiff.)

ÉTHER ÉTHYLTRIBORIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)\,BoO^5HO,(BoO^5)^2$.
 At. : $Bo^3O^4(OC^2H^5)$.

Syn. : *Triborate monoéthylique.*

Ce corps se forme dans la décomposition de l'éther monoéthylborique par la chaleur.

C'est une substance d'apparence et de consistance vitreuse à la température ordinaire. Il ne se décompose qu'à une température très élevée. Chauffé avec l'alcool éthylique il fournit de l'éther triéthylborique, avec les autres alcools des éthers mixtes. (H. Schiff et Bechi.)

ÉTHER TRIÉTHYLBORIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)^3BoO^5, 3HO$.
 At. : $(C^2H^5)^3BoO^3$.

Syn. : *Borate triéthylique. Orthoborate d'éthyle.*

Il a été découvert par Ebelmen et Bouquet

FORMATION

1° On distille ensemble 2 parties de borax anhydre avec 1 partie d'éthylsulfate de sodium. (Rose.)

2° Lorsqu'on chauffe de l'anhydride borique avec l'éther silicique ou les éthers polysiliciques, le bore déplace le silicium, comme le fait l'arsenic, et on obtient de l'éther orthoborique. (Friedel et Crafts.)

PRÉPARATION

1. On fait passer dans de l'alcool absolu qu'on maintient à la température ordinaire, un courant de chlorure de bore mélangé d'oxyde de carbone, tel qu'on l'obtient par le passage du chlore sec sur un mélange d'anhydride borique et de charbon chauffé au rouge.

Au bout d'un certain temps la liqueur se partage en deux couches; on arrête l'opération, on décante la couche supérieure, on y ajoute quelques gouttes d'alcool absolu et on la soumet à la distillation fractionnée en recueillant ce qui passe entre 115° et 125°. Le résidu est constitué par de l'éther monoéthylborique; le liquide distillé est rectifié de nouveau à 119°.

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$BoCl^3 + 3C^4H^6O^2 = 3HCl + (C^4H^4)^3BoO^3, 3HO.$$

(Ebelmen et Bouquet.)

2. On chauffe dans un digesteur, à la température de 120°, de l'anhydride borique avec un excès d'alcool absolu :

$$2BoO^3 + 3(C^4H^6O^2) = (C^4H^4)^3BoO^3, 3HO + BoO^3, 3HO.$$

On distille l'alcool au bain-marie, puis on fractionne le résidu. Les fractions qui passent vers 120° sont agitées avec de l'acide sulfurique concentré; le liquide se partage en deux couches, la couche supérieure est soumise à une deuxième rectification à 119°. (H. Schiff et Bechi.)

PROPRIÉTÉS

L'éther triéthylborique est un liquide incolore, très mobile. Sa densité à l'état liquide est de 0,886 à 0°; sa densité de vapeur est de 5,14 (théorie =5,06). Il bout à 119°-120°.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther; il l'est également dans l'eau, mais cette solution laisse au bout de peu de temps déposer de l'acide borique; cette décomposition s'effectue aussi quand on laisse le corps exposé à l'air humide. Il brûle avec une flamme verte accompagnée de fumées épaisses d'acide borique. (Ebelmen et Bouquet.)

Chauffé avec de l'anhydride borique, il donne naissance au borate monoéthylique. (H. Schiff et Bechi.)

ÉTHERS SILICIQUES

Les éthers méthyl, éthyl, amylsiliciques normaux $(C^{2n}H^{2n})^4 Si^2O^4 . 4HO$ ou $Si^2 (C^{2n}H^{2n+1})^4O^8$ dérivent de l'hydrate normal $Si^2O^4, 4HO$ ou $Si^2H^4O^8$ et répondent aux orthosilicates $Si^2M^4O^8$. (1)

Ces éthers et leurs chlorydrines ont contribué à fixer le poids atomique et la tétratomicité du silicium. En effet, Odling avait formulé le chlorure de silicium Si^2Cl^4 et la silice $Si^2O^4,4HO$. Les éthers orthosiliciques devaient alors s'écrire $(C^4H^4)^4Si^2O^4, 4HO$ ou $Si^2 (C^4H^5)^4O^8$.

Friedel et Crafts ont apporté un argument décisif à l'appui de la théorie de Odling en remplaçant successivement, dans la formule de l'éther orthosilicique, 1, 2, 3 fois le quart de l'éthyle et le quart de l'oxygène (ou le groupement oxéthyle $C^4H^5O^2$) par 1, 2, 3 atomes de chlore; et inversement en remplaçant ensuite, dans les chlorhydrines ainsi formées, les atomes de chlore substitués par un nombre égal de fois le groupement oxéthyle $C^4H^5O^2$, oxyméthyle $C^2H^3O^2$, oxyamyle $C^{10}H^{11}O^2$, pour reformer des éthers mixtes normaux.

Il existe un grand nombre d'autres hydrates siliciques, mais deux d'entre eux seulement forment des éthers connus d'une façon certaine. Ce sont : l'hydrate $Si^2O^4.2HO$ ou acide métasilicique, et l'acide disilicique $Si^4H^6O^{14}$ formé par l'union de deux molécules d'hydrate normal avec élimination d'une molécule d'eau : $2[Si^2O^4, 4HO] - H^2O^2 = 2[Si^2O^4, 3HO] = Si^4H^6O^{14}$. L'élimination d'eau entre plusieurs molécules d'hydrate silicique donne des groupes de condensation croissante qui peuvent devenir très compliqués, mais leurs éthers sont ou inconnus ou d'une existence fort douteuse.

ÉTHER ÉTHYLSILICIQUE NORMAL

Form. { Eq. : $(C^4H^4)^4Si^2O^4, 4HO$.
At. : $Si^{iv}(OC^2H^5)^4$.

Syn. : *Éther orthosilicique. Silicate d'éthyle normal. Protosilicate éthylique.*
Il a été découvert par Ebelmen.

FORMATION

1. On fait réagir en vase clos l'iodure de silicium sur l'éther ordinaire à 100° :

$Si^2I^4 + 4C^8H^{10}O^2 = 4(C^4H^4)HI + (C^4H^4)^4Si^2O^4, 4HO$. (Friedel.)

2. C'est un des produits de l'action du fluorure de silicium sur l'alcoolate de sodium. (Clippert.)

1. Si = 14. O = 8.

PRÉPARATION

Elle est basée sur l'action réciproque du chlorure de silicium et de l'alcool absolu :

$$Si^2Cl^4 + 4\,C^4H^6O^2 = 4\,HCl + (C^4H^4)^4Si^2O^4, 4HO.$$

On verse peu à peu de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium ; il se produit une réaction très vive et un abondant dégagement d'acide chlorhydrique accompagné d'un abaissement de température. Lorsque le poids de l'alcool ajouté est devenu à peu près égal à celui du chlorure de silicium contenu dans la cornue, le dégagement du gaz cesse et la température s'élève ; on ajoute alors une quantité d'alcool égale au dixième de celle que l'on avait déjà versé, puis l'on distille. Lorsque la température dépasse 90° on change de récipient, car à partir de ce moment elle s'élève brusquement à 160° et l'éther silicique distille entièrement entre 160° et 180°. Le produit distillé est soumis de nouveau à la distillation fractionnée aprés avoir été additionné de quelques gouttes d'alcool absolu. (Ebelmen.)

L'emploi de l'alcool absolu est nécessaire, la présence de l'eau entraînant la formation d'éthers polysiliciques qui compliquent la réaction. (Friedel.)

PROPRIÉTÉS

L'éther orthosilicique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, d'une saveur forte et poivrée. Sa densité à l'état liquide est de 0,9676 à 0° (Friedel et Crafts), de 0,933 à 20° (Ebelmen) ; sa densité de vapeur est de 7,18-7,46 (théorie = 7,21) (Ebelmen). Il bout à 160°-165° (Ebelmen), à 165°,5 (Friedel et Crafts). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'eau, l'air humide, le décomposent à la longue en donnant naissance à un dépôt de silice qui présente les apparences de l'hydrophane ; quelquefois ces dépôts, surtout s'ils s'effectuent lentement, deviennent assez durs pour rayer le verre. L'alcool aqueux produit très rapidement cette transformation qu'accompagne dans ce cas la production d'éthers polysiliciques ; l'action est beaucoup plus lente avec l'eau parce que la solubilité de ces deux corps l'un dans l'autre étant presque nulle, l'action ne se produit qu'à la surface de séparation des deux liquides ; tandis qu'avec l'alcool aqueux qui le dissout le contact a lieu dans toute la masse.

L'éther orthosilicique brûle avec une flamme qui rend très éclatante le dépôt de silice incandescente dû à sa combustion ; la silice qui se dépose ainsi est insoluble dans les alcalis comme celle qui a été portée à une haute température.

Les alcalis le saponifient très rapidement. Les acides, les alcools agissent sur lui comme sur les autres éthers en général, en déplaçant soit l'acide, soit l'alcool. L'acide sulfurique le décompose instantanément avec dépôt de silice et formation d'acide sulfovinique.

Lorsqu'on le chauffe en vase clos avec de l'anhydride borique ou de

l'anhydride arsénieux, le silicium est complètement déplacé, et il se forme de l'éther orthoborique (Friedel et Crafts) ou de l'éther orthoarsénieux. (Crafts.) Chauffé à 180° pendant quatorze heures avec l'anhydride acétique, il se transforme en un mélange d'éther acétique et de monoacétine triéthylsilicique suivant l'équation :

$$\underbrace{Si^2(C^4H^5)^4O^8}_{\text{Éther éthylorthosilicique.}} + \underbrace{C^8H^6O^6}_{\text{Anhydride acétique.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther acétique.}} + \underbrace{Si^2(C^4H^5)^3(C^4H^3O^2)O^8}_{\text{Acétine triéthylsilicique.}} :$$

On sépare ce dernier corps par un grand nombre de rectifications. Il bout aux environs de 190°. (Friedel et Crafts.)

L'alcool amylique chauffé avec lui à 160°-180° en vases clos déplace une partie de l'alcool éthylique avec formation d'éther éthylamylsilicique.

DÉRIVÉS DE L'ÉTHER ORTHOSILICIQUE

CHLORHYDRINES ETHYLSILICIQUES

Le chlorure de silicium réagit à chaud sur l'éther orthosilicique et donne des dérivés importants, en ce sens qu'ils ont fixé définitivement la tétratomicité du silicium et son poids atomique.

Ces composés ont reçu de Friedel qui les a découverts le nom de chlorhydrines éthylsiliciques. Ils résultent du remplacement dans l'éther orthosilicique de 1, 2, 3 fois le radical oxéthyle $C^4H^5O^2$ par 1, 2, 3 équivalents de chlore. On connaît trois de ces composés.

$$\underbrace{Si^2(C^4H^5O^2)^4}_{\text{Éther orthosilicique.}} — \underbrace{Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl}_{\text{Monochlorydrine éthylsilicique.}} — \underbrace{Si^2(C^4H^5O^2)^2Cl^2}_{\text{Dichlorhydrine éthylsilicique.}} — \underbrace{Si^2(C^4H^5O^2)Cl^3}_{\text{Trichlorhydrine éthylsilicique.}}.$$

Monochlorhydrine éthylsilicique. $Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl$.

On prépare ce corps de plusieurs manières.

1. On chauffe 1 molécule de chlorure de silicium avec 3 molécules d'éther orthosilicique, pendant une heure, à 150°, en vase clos.

$$Si^2Cl^4 + 3[Si^2(C^4H^5O^2)^4] = 4[Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl].$$

On distille, et on soumet le produit distillé à plusieurs rectifications à point fixe.

2. On fait réagir sur l'éther orthosilicique le perchlorure de phosphore ; on distille ensemble les deux corps, il se dégage en même temps du chlorure d'éthyle ainsi que différents produits phosphorés volatils non étudiés, et il se forme de l'oxychlorure de phosphore.

3. On chauffe ensemble à 170°-180° pendant une heure, quantités équivalentes d'éther silicique et de chlorure d'acétyle; on distille ensuite :

$$Si^2(C^4H^5O^2)^4 + C^4H^3ClO^2 = Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl + (C^4H^4)C^4H^4O^4.$$

Cet éther constitue un liquide limpide, ne fumant pas à l'air, mais se décomposant rapidement par l'action de l'air humide et de l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique et de la silice. Il réagit facilement sur l'alcool en régénérant de l'éther orthosilicique avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Densité à 0° = 1,0483. Densité de vapeur = 7,05 (théorie = 6,87 = 2 vol.). Il bout à 155°,7-157°. Il brûle comme l'éther orthosilicique.

Dichlorhydrine éthylsilicique : $Si^2(C^4H^5O^2)^2Cl^2$.

On obtient la dichlorhydrine par une méthode analogue à la première de celles qui servent à préparer la monochlorhydrine. On chauffe ensemble : soit une molécule d'éther silicique et une molécule de chlorure de silicium,

$$Si^2Cl^4 + Si^2(C^4H^5O^2)^4 = 2[Si^2(C^4H^5O^2)^2Cl^2].$$

soit une molécule de chlorure de silicium et deux molécules de monochlorhydrine

$$Si^2Cl^4 + 2[Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl] = 3[Si^2(C^4H^5O^2)^2Cl^2].$$

Cette réaction est plus difficile à réaliser que celle qui donne naissance à la monochlorhydrine; il faut chauffer plus longtemps et la séparation des produits formés nécessite un plus grand nombre de distillations fractionnées; il faut aussi éviter avec le plus grand soin les moindres traces d'humidité, et, pendant l'intervalle des opérations, renfermer les produits dans des vases munis de couvercles rodés et renfermant dans le fond une couche d'acide sulfurique.

Ce corps ressemble beaucoup à la monochlorhydrine par ses caractères extérieurs. Il bout à 136°-138°. Densité à 0° = 1,144; densité de vapeur = 6,76 (théorie = 6,545).

Trichlorhydrine éthysilicique : $Si^2(C^4H^5O^2)Cl^3$.

On la prépare en chauffant pendant longtemps, avec un excès de chlorure de silicium, l'éther silicique ou bien les deux chlorhydrines précédentes ; on distille, puis on soumet le produit distillé à un très grand nombre de rectifications.

Ce corps possède les caractères extérieurs des deux précédents. Il bout à 104°. Densité à 0° = 1,291; densité de vapeur = 6,578 (théorie = 6,216).

Les points d'ébullition de l'éther silicique, des chlorhydrines éthylsiliciques et du chlorure de silicium forment une série régulière, dans laquelle les différences secondes sont à peu près constantes et égales à 12 :

		Δ_1	Δ_2
Éther orthosilicique	165°,5		
		8°,5	
Monochlorhydrine	157°,0		11°,5
		20°,0	
Dichlorhydrine	137°,0		13°,0
		33°,0	
Trichlorhydrine	104°,0		12°,0
		45°,0	
Chlorure de silicium	59°,		

(Friedel et Crafts.)

ÉTHERS ORTHOSILICIQUES MIXTES

Les chlorhydrines éthylsiliciques, par leur réaction sur les alcools, servent à préparer des éthers orthosiliciques mixtes. Ces nouveaux éthers peuvent être considérés soit comme des chlorhydrines dont le chlore est remplacé par un nombre équivalent de radicaux tels que l'oxéthyle $C^4H^5O^2$, l'oxamyle $C^{10}H^{11}O^2$, etc., soit comme de l'éther éthylorthosilicique dont le radical éthyle est remplacé une ou plusieurs fois par le radical d'un autre alcool :

Monochlorhydrine éthylsilicique : $Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl$.
Éther amyltriéthylsilicique : $Si^2(C^4H^5O^2)^3(C^{10}H^{11}O^2)$.
Éther tétréthylsilicique : $Si^2(C^4H^5)^4O^8 = (C^4H^4)^4Si^2O^4,4HO$.
Éther amyltriéthylsilicique : $Si^2(C^4H^5)^3(C^{10}H^{10})O^8 = (C^4H^4)^3(C^{10}H^{10})Si^2O^4,4HO$.

Ether mixte amyltriéthylique : $(C^4H^4)^3(C^{10}H^{11})Si^2O^4,4HO$.

On met en contact 1 molécule de monochlorhydrine éthylique et 1 molécule d'alcool amylique bien sec et on distille. On rectifie une seconde fois le produit distillé :

$$Si^2(C^4H^5O^2)^3Cl + C^{10}H^{12}O^2 = (C^4H^4)^3(C^{10}H^{10})Si^2O^4,4HO + HCl.$$

Dans ces conditions, le résultat final de la réaction se complique de la production d'éther diéthyldiamylsilicique, de celle d'éther amylorthosilicique provenant du déplacement de l'éthyle par l'amyle (voir plus haut), et enfin de celle de disilicate hexamylique. Il faut éviter d'employer un excès d'alcool amylique, et opérer la rectification dans le vide.

L'éther mixte ainsi obtenu constitue un liquide limpide, huileux, plus difficilement décomposable par l'ammoniaque alcoolique que le composé éthylique, ainsi qu'Ebelmen l'avait déjà remarqué pour le silicate d'amyle.

Il bout à 100°-110° sous la pression de 3 à 5 millimètres de mercure.

Ether mixte diamyldiéthylique : $(C^4H^4)^2(C^{10}H^{10})^2Si^2O^4.4HO$.

On le prépare en distillant la dichlorhydrine éthylsilicique avec une quantité calculée d'alcool amylique :

$$Si^2(C^4H^5O^2)^2Cl^2 + 2(C^{10}H^{12}O^2) = (C^4H^4)^2(C^{10}H^{10})^2Si^2O^4,4HO + 2HCl.$$

Cette réaction, calquée sur la précédente, donne lieu aux mêmes phénomènes secondaires. L'éther bout à 245°-250°. Densité à 0° = 0,915.

Éther mixte triamyléthylique : $(C^4H^4)(C^{10}H^{10})^3Si^2O^4,4HO$.

Il est fourni par l'action de la trichlorhydrine éthylsilicique sur l'alcool amylique :

$$Si^2(C^4H^5O^2)Cl^3 + 3C^{10}H^{12}O^2 = (C^4H^4)(C^{10}H^{10})^3Si^2O^4,4HO + 3HCl.$$

Ses propriétés sont analogues à celles des deux éthers précédents. Il bout de 280° à 285° ; sa densité à 0° est de 0,913.

Le dosage du silicium dans les différents éthers siliciques nécessite des précautions spéciales pour lesquelles nous renvoyons au travail original de Friedel et Crafts[1].

Les éthers méthyliques mixtes s'obtiennent par des méthodes semblables; ils ont été traités au chapitre de l'alcool méthylique. (Friedel et Crafts.)

ÉTHERS POLYSILICIQUES

Ils se produisent sous l'influence de l'eau lorsqu'on prépare l'éther silicique avec de l'alcool qui n'est pas absolument anhydre; on a déjà vu, à propos des éthers méthyliques, combien cette condition est indispensable.

Disilicate hexéthylique : $[Si^2(C^4H^5)^3O^7]^2$ ou $[(C^4H^4)^3Si^2O^4,3HO]^2$.

Il dérive du premier anhydride silicique $2(Si^2O^4,4HO) - H^2O^2 = 2(Si^2O^4,3HO) = Si^4H^6O^{14}$.

1. Friedel et Crafts l'ont extrait pour la première fois de résidus qu'ils avaient obtenus en préparant l'éther silicique avec de l'alcool renfermant une petite quantité d'eau. Ils ont soumis ces résidus à une série de distillations fractionnées à la pression ordinaire, en recueillant ce qui passait entre 230° et 240°; puis, afin de resserrer davantage les limites de la température d'ébullition et empêcher ses variations dans l'absorption de l'humidité, ils ont rectifié ces fractions dans le vide sous une pression de 3 à 5 millimètres de mercure jusqu'à ce qu'elles bouillent à 125°-130°.

2. Cet éther se produit directement lorsqu'on fait réagir l'oxychlorure de silicium $Si^2O^2Cl^2$ sur l'alcool absolu. (Friedel et Ladenburg.)

L'éther hexéthyldisilicique est un liquide limpide, huileux, d'une odeur analogue à celle de l'éther normal; il brûle comme ce dernier. Il bout à 125°-130° sous une pression de 3 à 5 millimètres de mercure, et à 233°-234° sous la pression ordinaire. Sa densité à l'état liquide est 1,0196 à 0° et 1,0019 à 19,°2; sa densité de vapeur est égale à 12,025 (théorie = 11,86.) L'alcool étendu d'eau le transforme en éthers ayant des points d'ébullition très élevés, probablement des éthers polysiliciques dérivant d'anhydrides plus condensés. En effet, lorsqu'on soumet de pareils mélanges à la distillation fractionnée on en retire des produits dont la teneur en silice augmente constamment, sans qu'on puisse séparer, entre deux températures rapprochées, des corps ayant les caractères d'une espèce chimique. (Friedel et Crafts.)

C'est en opérant dans de pareilles conditions, c'est-à-dire en faisant réagir le chlorure de silicium sur de l'alcool très étendu d'eau, ou en traitant par l'eau des résidus de préparation d'éther orthosilicique, qu'Ebelmen prépara deux autres éthers dont l'existence n'est pas admise. L'un auquel il donne pour formule $(C^4H^4)^2Si^2O^4,2HO$ (métasilicate d'éthyle, disilicate d'Ebelmen) n'a pu être reproduit par Friedel et Crafts et paraît constitué par des éthers polysiliciques bouillant à des températures supérieures à 360°; l'autre, auquel

1. *Ann. de phys. et de chim.*, t. IX (4e série), p. 5 à 51.

il attribue la composition $(C^4H^4)^2Si^2O^4,2HO$ ou $Si^4(C^4H^5O^2)^2O^6$, et qu'il regarde comme une espèce définie parce qu'il a pu la reproduire plusieurs fois avec une composition à peu près constante, ne possède aucun caractère précis.

Tétrasilicate octéthylique : $Si^8(C^4H^5O^2)^8O^8$ ou $[(C^4H^4)^2Si^2O^4,2HO]^4$.

En faisant tomber goutte à goutte de l'alcool absolu sur l'oxychlorure de silicium $Si^2O^2Cl^2$ ou son polymère $(Si^2O^2Cl^2)^4$ chauffé à son point d'ébullition, afin d'éliminer sans cesse l'acide chlorhydrique et le chlorure d'éthyle qui compliquent les résultats, Troost et Hautefeuille ont obtenu un polymère de l'éther éthylmétasilicique $Si^8(C^4H^5O^2)^8O^8$ ou $[(C^4H^4)^4Si^2O^4,2HO]^4$. C'est un liquide très soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et lentement décomposable par elle en silice et alcool. Il bout à 270°-290°. Sa densité est de 1,071 à 0°, et de 1,054 à 14°,5. (Troost et Hautefeuille.)

PRODUITS DE RÉDUCTION DE L'ÉTHER ÉTHYLORTHOSILICIQUE

Lorsqu'on traite l'éther silicique par le zinc-éthyle et le sodium, l'action s'établit facilement à chaud avec dégagement de gaz. En distillant le produit de la réaction, on obtient des corps dont la composition et les propriétés varient suivant les proportions de zinc-éthyle employées. Pour préparer un produit constant, il faut d'abord employer molécules égales d'éther silicique et de zinc-éthyle, puis traiter ce premier dérivé une seconde fois de la même manière et ainsi de suite. On obtient ainsi plusieurs composés qui seront décrits en détails avec les radicaux organométalliques du silicium et que nous ne faisons que mentionner ici. Ils forment, avec l'éther orthosilicique comme premier terme et le silicium-éthyle comme dernier, une série de composés qui diffèrent les uns des autres par perte successive de O^2 et qui présentent dans leurs propriétés physiques une certaine régularité.

		Point d'ébullition	Densité à 0°.
Éther orthosilicique	$Si^2(C^4H^5)^4O^8$	166,5	0,9676
— silicopropionique	$Si^2(C^4H^5)^4O^6$	158,5	0,9207
— silicodiéthylkétonique	$Si^2(C^4H^5)^4O^4$	155,5	0,8752
— silicoheptylique	$Si^2(C^4H^5)^4O^2$	153,0	0,8414
Silicium-éthyle	$Si^2(C^4H^5)^4$	152,5	0,7657

(Ladenburg.)

ÉTHER ÉTHYLFORMIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^2H^2O^4$.
{ At. : $C^2H^5.CHO^2$.

Syn. : *Formiate d'éthyle.*

Il a été découvert par Arvidson en 1777; plus tard Buchloz et Gehlen étudièrent ses propriétés. Ce fut Dœbereiner qui, le premier, le prépara à l'état de pureté au moyen du formiate de sodium, de l'alcool et de l'acide sulfurique.

FORMATION

1. C'est, avec l'éther carbonique, un produit secondaire de la préparation de l'éther oxalique ; l'acide éthyloxalique formé dans les premiers instants se décomposant en éther formique et acide carbonique :

$$(C^4H^4)C^4H^2O^8 = (C^4H^4)C^2H^2O^4 + C^2O^4$$

(Lœwig.)

2. L'acide éthyloxalique chauffé avec de la glycérine se dédouble, comme l'acide oxalique placé dans les mêmes conditions, en acide carbonique et acide formique à l'état de formiate d'éthyle. (Church.)

3. En chauffant à 180°-200° de l'iodure d'éthyle et un formiate alcalin, il se produit du formiate d'éthyle et un iodure alcalin. (Schlagdenhaufen.)

PRÉPARATION

1. On distille ensemble :

Alcool à 90°	6 p.
Formiate de calcium ou de sodium sec	7 p.
Acide sulfurique	10 p.

en versant, par petites portions, l'acide sulfurique sur le mélange d'alcool et de formiate placés dans une cornue que l'on fait communiquer avec un récipient énergiquement refroidi. La masse s'échauffe considérablement par le mélange et la plus grande partie de l'éther distille sans qu'il soit besoin de chauffer. On agite le produit distillé avec un lait de chaux, on le décante, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu. (Dœbereiner.)

2. On peut préparer directement l'éther formique en utilisant la décomposition de l'acide éthyloxalique : on opère comme pour la préparation de l'éther oxalique, mais en employant une quantité d'acide oxalique desséché un peu supérieure à celle exigée pour la formation d'acide éthyloxalique. (Cahours et Demarçay.)

3. On prépare industriellement un éther formique impur qui sert à imiter le parfum du rhum en opérant de la façon suivante : On fait un mélange de $14^p,5$ de peroxyde de manganèse et de $4^p,5$ d'amidon ; on le verse dans un autre mélange fait à l'avance et bien refroidi, de 14 parties d'acide sulfurique, $2^p,5$ d'eau, $7^p,5$ d'alcool ; la réaction s'établit d'elle-même, sinon on la détermine par un courant de vapeur d'eau qu'on arrête dès qu'elle commence. Quand elle cesse, on chauffe de nouveau pour faire distiller l'éther ; on cesse la distillation dès que le produit distillé renferme de l'acide formique libre. On lave à l'eau distillée. (Stinde.)

4. On peut aussi préparer l'éther formique pour les besoins de l'industrie, en chauffant de l'alcool avec un mélange de glycérine et d'acide oxalique fait dans les conditions voulues pour préparer l'acide formique ; on fait refluer les vapeurs tant que la décomposition de l'acide oxalique n'est pas complète,

après quoi l'on distille. L'éther formique ainsi obtenu est souillé d'une petite quantité d'éther oxalique dont on le sépare par rectification (Lorin).

PROPRIÉTÉS

L'éther éthylformique est un liquide incolore, d'une odeur forte et pénétrante, légèrement soluble dans l'eau. Il bout à 52°,9, H = 752mm (Pierre), à 55°,7, H = 757mm (Kopp), à 55°, H = 762mm (Andrews). Densité à 0° = 0,9556 (Pierre), à 17° = 0,9188 (H. Kopp). Densité de vapeur = 2,573.

Saturé de gaz ammoniac et chauffé deux jours en tubes scellés à 100°, il donne la formiamide. (Hoffmann.)

Soumis à un courant de chlore à froid et à la lumière diffuse, il donne l'éther formique bichloré $(C^4H^4)C^2Cl^2O^4$, accompagné d'acide chlorhydrique, d'éther chlorhydrique et d'acide formique que l'on sépare par distillation à 90° et lavage à l'eau ; c'est un liquide que la potasse concentrée décompose en chlorure, formiate et acétate de potassium. (Malaguti.) Par une action prolongée du chlore à la lumière solaire, on obtient l'éther perchloré $(C^4Cl^4)C^2Cl^2O^4$ identique avec l'éther méthylacétique perchloré (voir ce mot). (Cloëz.)

L'éther formique a servi de point de départ à Saytzeff, Kanonikoff et Wagner pour la formation de plusieurs alcools secondaires ; pour cela on fait réagir sur lui soit un radical organométallique de zinc tout formé, soit un mélange de zinc ou d'amalgame de zinc et d'un ou plusieurs éthers iodhydriques. C'est ainsi qu'on a obtenu :

Un alcool butylique secondaire (méthyléthylcarbinol), en le distillant avec du zinc et un mélange d'iodures méthylique et éthylique. (Kanonikoff et Saytzeff.)

Un alcool amylique secondaire (diéthylcarbinol), au moyen du zinc et de l'iodure d'éthyle, en présence d'un peu de sodium. (Wagner et Saytzeff.)

Le diallylcarbinol, en le distillant avec du zinc et de l'iodure d'allyle. (Saytzeff.)

ÉTHER FORMIQUE TRIBASIQUE

$$\text{Form.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. : } (C^4H^4)^3C^2H^2O^4.H^2O^2. \\ \text{At. : } CH(C^2H^5O)^3. \end{array} \right.$$

Syn.: *Sous-formiate d'éthyle. — Éther de Kay. — Orthoformiate triéthylique.*

Ce corps, découvert par Kay, n'est pas à proprement parler un éther, c'est plutôt un dérivé du chloroforme dont chaque atome de chlore est remplacé par le groupement oxéthyle.

PRÉPARATION

1. On fait agir le sodium sur un mélange de chloroforme et d'alcool absolu. La réaction est la suivante :

$$\underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{3(C^4H^5NaO^2)}_{\text{Éthylate de sodium.}} = 3NaCl + \underbrace{(C^4H^4)^3C^2H^2O^4.H^2O^2}_{\text{Éther formique tribasique.}}$$

On fait bouillir, et quand la réaction est terminée, on sépare l'éther par affusion d'eau. (Kay.)

Il se forme de l'éthylate de sodium qui réagit sur le chloroforme, mais comme un excès d'éthylate décompose l'éther formique tribasique, on ne peut employer directement l'éthylate de sodium tout formé, et il faut avoir soin dans cette préparation d'employer un excès de chloroforme; cette décomposition peut s'exprimer ainsi :

$$\underbrace{2[(C^4H^4)^3C^2H^2O^4.H^2O^2]}_{\text{Éther formique tribasique.}} + \underbrace{C^4H^5NaO^2}_{\text{Éthylate de sodium.}} = \underbrace{C^2O^2}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{3C^8H^{10}O^2}_{\text{Éther.}} + \underbrace{C^2HNaO^4}_{\text{Formiate de sodium.}}$$

(Bassett.)

2. Voici, d'après Deutsch, la meilleure manière d'opérer :

On mélange 12 parties de chloroforme et 14 parties d'alcool absolu; on y introduit peu à peu 7 parties de sodium. La réaction terminée, le produit brut est versé dans l'eau, et la couche insoluble lavée à l'eau et distillée. (Deutsch.)

3. On fait bouillir ensemble pendant six heures au réfrigérant ascendant 360 grammes de potasse fondue, 300 grammes de chaux vive et 3 litres d'alcool absolu; on ajoute 180 grammes de chloroforme, et on fait encore bouillir pendant deux heures. On purifie comme précédemment. (Williamson.)

PROPRIÉTÉS

Ce corps est un liquide incolore, doué d'une odeur forte et aromatique. Il est insoluble dans l'eau. Il bout à 145°-147°. (Kay.) Ses autres propriétés sont peu connues.

ÉTHER ÉTHYLACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^4H^4O^4$.
At. : $C^2H^5.C^2H^3O^2$.

Syn. : *Acétate d'éthyle.*

HISTORIQUE

Isaac le Hollandais et son fils, alchimistes du quinzième siècle, préparaient un éther acétique en distillant ensemble 4 parties de vinaigre rectifié, 3 parties d'eau-de-vie et 1/2 partie de chaux vive.

La découverte du véritable éther acétique est due au comte de Lauraguais[1] qui le préparait dès 1759, en distillant et cohobant à plusieurs reprises parties égales d'esprit de vin rectifié et de vinaigre radical retiré par distillation des cristaux de Vénus. De la Planche, en 1790, le prépara au moyen de l'acétate de plomb et d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool.

1. *Journal des savants*, 1759, p. 324.

Scheele[1], en 1782, prétendit que la formation directe de l'éther acétique était impossible, et que la présence d'un acide minéral, acide chlorhydrique ou sulfurique, la rendait au contraire très facile. Gœrner en 1800, Buchloz en 1805, Schultz et Lichtemberg en 1806, confirmèrent cette assertion. Cependant, à la même époque, Fourcroy[2] avait repris les expériences de Lauraguais relativement à l'éthérification directe de l'alcool par l'acide acétique et vérifié leur exactitude.

Ce fut Thénard, dans son étude sur les éthers composés, qui jeta le premier jour sur le mode de préparation et les propriétés de ce corps ; ce furent Dumas et Boullay, dans leur fameux mémoire sur les éthers composés, qui établirent sa constitution.

FORMATION

1. L'éther acétique se produit pendant la fermentation alcoolique du raisin ; on le rencontre en quantité notable dans la plupart des vins et dans le vinaigre de vin. (Pontier.)

2. Il se forme quand on fait réagir l'acide acétique cristallisable sur l'éthylsulfate de potassium, ou sur un mélange d'acide sulfurique et d'éther ordinaire ; il se forme probablement dans le second cas, et passagèrement, de l'acide sulfovinique. (Liebig.)

3. On fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'acétate d'argent (Würtz), ou sur l'acétate de potassium à 200° en vase clos. (Schlagdenhaufen.)

PRÉPARATION

On fait réagir sur l'alcool en présence d'acide sulfurique l'acide acétique ou un acétate alcalin.

1. On distille un mélange de 20 p. d'alcool à 90 %, 20 p. d'acide acétique (D=1,065) et 6 p. d'acide sulfurique concentré. Le produit distillé est purifié comme dans le procédé suivant. (Thénard.)

2. On introduit dans une cornue 10 p. d'acétate de sodium fondu et pulvérisé, ou 20 p. d'acétate de plomb desséché ; on verse dessus, par petites quantités, un mélange fait à l'avance et refroidi, de 6 p. d'alcool à 95 % et de 15 p. d'acide sulfurique concentré ; on distille tant qu'il passe de l'éther acétique. (Liebig.) On agite le produit avec une solution concentrée de chlorure de calcium additionnée d'un lait de chaux, afin d'absorber à la fois l'alcool et l'acide non combinés entraînés par la distillation. On décante, on fait digérer sur du carbonate de potasse fondu pour enlever l'eau, on décante de nouveau et on rectifie à point fixe.

Lorsque le produit distillé renferme beaucoup d'alcool, l'éther acétique se sépare difficilement même en présence d'une grande quantité d'eau, et comme

1. Experimenta atque adnotationes super ætheris naturam. *Nova acta reg. suec.* 1782. *Opuscula chymica*, t. II, p. 132.

2. *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLII (1re série). p. 246.

il est assez soluble dans ce véhicule, on en perd de notables proportions; Engelhart conseille de l'agiter d'abord avec une solution saturée de sel marin; dans ces conditions, l'éther acétique se sépare presque pur et anhydre, il ne reste plus qu'à continuer, pour plus de sûreté, la purification comme précédemment.

3. On peut, d'après Effers-Eghis, préparer de grandes quantités d'éther acétique, en chauffant à 150°-155°, dans une cornue placée dans un bain de paraffine, 10 p. d'acide sulfurique concentré, et en y laissant tomber goutte à goutte un mélange fait en proportions équivalentes d'alcool et d'acide acétique, il a pu obtenir ainsi jusqu'à 232 p. d'éther acétique brut. Pabst a vérifié l'exactitude de ce procédé.

PROPRIÉTÉS

L'éther acétique est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur très agréable. Sa densité est de 0,9146 à 0° (Kopp); sa densité de vapeur est de 3,067. Il bout à 74° (Schiff), à 77°. (Linnemann

Il est soluble dans 11 parties d'eau à + 19° (dans 7 parties d'après Engelhardt). Des traces d'alcool l'y rendent soluble en toutes proportions; c'est ce qui rend sa purification difficile, car, son point d'ébullition étant presque identique avec celui de l'alcool, ces deux liquides passent ensemble à la distillation. Le chlorure de calcium et celui de sodium en solution aqueuse concentrée le séparent de ses dissolutions dans un mélange d'alcool et d'eau.

Le chlore, suivant les conditions de chaleur et de lumière, fournit des produits de substitution qui seront étudiés plus loin.

Le brome, chauffé avec lui à 150° en tubes scellés, donne lieu à la formation de bromure d'éthyle et d'acides bromacétique et dibromacétique, sans produits de substitution comme dans le cas du chlore. (Crafts, Carius.)

L'eau à 240°, en tubes scellés, le dédouble en acide acétique et alcool; en présence de traces d'un acide minéral, le dédoublement est complet. Les alcalis hydratés le saponifient très facilement; les alcalis anhydres forment un acétate et un alcoolate. (Berthelot et de Fleurieu.) L'acide sulfurique concentré et chaud le transforme en acide acétique et éther éthylique; les acides chlorhydrique ou bromhydrique, en acide acétique et chlorure ou bromure d'éthyle (Duflos et Crafts); l'alcool amylique en éther amylacétique (Friedel et Crafts); ces réactions se font à chaud en tubes scellés.

Il se combine molécule à molécule avec le chlorure de calcium fondu; cette combinaison est cristallisée : l'addition d'une grande quantité d'eau, ou mieux une température de 100°, la dédouble en ses deux composants; cette dernière propriété pourrait être mise à profit pour préparer l'éther acétique pur et anhydre, si cette opération ne s'effectuait avec de tels soubresauts, qu'elle est difficile à conduire. Il forme avec le chlorure de titane les trois composés cristallisés suivants :

$$(Ti^2Cl^4)^2C^8H^8O^4 — Ti^2Cl^4.C^8H^8O^4 -- Ti^2Cl^4(C^8H^8O^4)^2.$$ (Demarçay.)

En distillant ensemble 4 p. d'éther acétique, 20 p. de chlorure de chaux,

4 p. de chaux vive et 80 p. d'eau, on peut obtenir 1 p. de chloroforme pur (Schlagdenhaufen.)

Lorsqu'on fait réagir le sodium sur l'éther éthylacétique dans des conditions particulières, on obtient, sans dégagement d'hydrogène quand l'éther acétique est bien exempt d'alcool et d'eau, un corps ayant pour formule brute $C^{12}H^{9}NaO^{6}$ qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$3[C^4H^4(C^4H^4O^4)] + 2Na^2 = C^{12}H^9NaO^6 + 3C^4H^5NaO^2.$$

Ce composé sodé est traité par l'acide acétique qui enlève le sodium et le transforme dans le corps $C^{12}H^{10}O^{6}$.

Cette réaction, découverte par Geuther, a été étudiée principalement par Frankland, Duppa, Wislicenus, Conrad et Limpach. Ce corps est considéré par les uns comme un acide acétonc formé par substitution du radical éthyle et du radical acétyle à deux des atomes d'hydrogène de l'éther acétique; on le nomme alors acide *éthyldiacétique* (*a*); par les autres comme l'éther d'un acide plus simple, l'acide *diacétique* ou *acétylacétique* (*b*). Voici les formules qui expriment les deux aspects sous lesquels on peut l'envisager :

$$(a) — C^{12}H^{10}O^6 = C^4H^2(C^4H^5)(C^4H^3O^2)O^4.$$
$$(b) — C^{12}H^{10}O^6 = C^4H^4(C^4H^5[C^4H^3O^2]O^4).$$

L'histoire chimique de ces corps sera faite à propos des éthers des acides acétones.

Dérivés chlorés

L'éther acétique et le chlore sec exposés à la lumière solaire réagissent avec une grande violence; un mélange de 8 équivalents de chlore sec et de 1 équivalent de vapeur d'éther acétique peut détoner sous cette influence en laissant un dépôt de charbon. A la lumière diffuse l'action est encore fort énergique; elle donne naissance à des produits substitués à tous les degrés, et à une foule de produits secondaires. Pour préparer méthodiquement tous les dérivés chlorés, on commence par préparer l'éther bichloré qui sert de point de départ pour obtenir tous les autres.

Ether acétique bichloré : $C^8H^6Cl^2O^4$.

On fait arriver dans de l'éther acétique bien refroidi et maintenu à l'abri des rayons solaires un courant de chlore parfaitement desséché; cette condition est indispensable, sans quoi on n'obtiendrait presque que de l'acide chloracétique; néanmoins il s'en forme de petites quantités avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'éthyle. Quand le chlore n'est plus absorbé, on distille entre 100° et 110°; le résidu est lavé à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau et desséché par une exposition dans le vide au-dessus de deux vases contenant l'un de la chaux vive, l'autre de l'acide sulfurique.

C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 120°-125°, mais en se décomposant; sa densité est de 1,344. En présence d'une grande quantité d'eau ou de potasse en solution aqueuse, il se décompose lentement en acétate et

chlorure de potassium; cette décomposition est immédiate avec la potasse alcoolique. (Malaguti.)

Ether acétique trichloré : $C^8H^5Cl^3O^4$.

On fait passer un courant de chlore dans le dérivé bichloré en ne laissant arriver les rayons solaires que sur la partie liquide et en préservant le dôme de la cornue avec un papier noir. On le purifie comme le précédent. La chaleur le décompose.

Il est isomérique avec l'éther trichloracétique, mais la potasse, au lieu de donner avec lui de l'alcool et de l'acide trichloracétique, donne du chlorure et du monochloracétate de potassium. (Leblanc.)

Ether acétique tétrachloré : $C^4H^4Cl^4O^4$.

On abandonne au soleil, dans des flacons remplis de chlore, de l'éther acétiqué bichloré. On purifie comme précédemment.

C'est un liquide huileux, très instable et dont les propriétés sont peu connues. (Leblanc.)

Ces trois dérivés chlorés, distillés avec de la baryte, donnent du chloroforme et du formiate de potassium.

Ether acétique pentachloré : $C^4H^3Cl^5O^4$.

On traite l'éther précédent par un courant de chlore en chauffant légèrement le liquide et en garantissant la partie vide de la cornue des rayons solaires.

La potasse le décompose en chlorure, trichloracétate et autres acétates chlorés de potassium. (Leblanc.)

Ether acétique hexachloré : $C^4H^2Cl^6O^4$.

On expose l'éther pentachloré aux rayons solaires dans des flacons remplis de chlore sec. Liquide dont la densité est de 1,698 à 23°,5. (Leblanc.)

Ether acétique heptachloré : $C^4HCl^7O^4$.

Ce corps a été obtenu une seule fois par Leblanc. Il résulte de l'action prolongée pendant plusieurs mois du chlore sur l'éther bichloré exposé aux rayons solaires. Cristaux mous, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther. En essayant de le reproduire, Leblanc n'a obtenu que du sesquichlorure de carbone.

Ether acétique perchloré : $C^8Cl^8O^4$.

On met dans une cornue chauffée à 110° au moyen d'une solution saturée de chlorure de calcium bouillante et exposée aux rayons solaires directs, de l'éther acétique bichloré et on y fait passer un courant de chlore parfaitement sec. La chloruration devient très lente lorsqu'il s'agit de déplacer le dernier équivalent d'hydrogène, et, bien avant que ce terme soit atteint, on voit apparaître en abondance des cristaux de sesquichlorure de carbone. Lorsque l'analyse du produit n'accuse plus la présence de l'hydrogène, on y fait passer un courant d'acide carbonique pour enlever le chlore et l'acide chlorhydrique

dissous; on le lave à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau; on le chauffe pendant quelques instants au bain d'huile à 200° pour chasser tout le sesquichlorure de carbone, et enfin on l'expose dans le vide sec au-dessus de vases renfermant du chlorure de calcium et de la potasse caustique fondus.

L'éther acétique perchloré est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur de chloral. Il distille à 245° sans décomposition quand il est bien exempt de sesquichlorure de carbone; sa densité à 25° est de 1,79.

L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer. Les alcalis le décomposent rapidement en chlorure et trichloracétate alcalin,

$$C^8Cl^8O^4 + 4KHO^2 = 2KCl + 2C^4KCl^3O^4 + 2H^2O^2$$

l'ammoniaque en chlorure d'ammonium et trichloracétamide,

$$C^8Cl^8O^4 + 4AzH^3 = 2AzH^4Cl + 2C^4H^2Cl^3AzO^2$$

l'alcool absolu en acide chlorhydrique et trichloracétate d'éthyle,

$$C^8Cl^8O^4 + 2C^4H^6O^2 = 2HCl + 2[C^4H^4(C^4HCl^3O^4)]$$

Les éthers chloracétiques donnent comme produits ultimes de l'action du chlore des composés identiques avec l'éther acétique perchloré.
(Leblanc.)

ÉTHERS DES ACIDES ACÉTIQUES SUBSTITUÉS

ÉTHER ÉTHYLMONOCHLORACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^4H^3ClO^4$.
Form. { At. : $C^2H^5.C^2H^2ClO^2$.

Préparation. — 1. On fait réagir l'alcool sur le chlorure d'acétyle monochloré en refroidissant énergiquement, car l'action est très vive :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^2Cl^2O^2 = HCl + (C^4H^4)C^4H^3ClO^4.$$

La réaction terminée, on lave le produit à l'eau, on le dessèche en le faisant digérer sur du chlorure de calcium fondu; enfin on achève la purification par des distillations fractionnées. (Willm.)

2. On sature par le gaz acide chlorhydrique une solution d'acide chloracétique dans l'alcool absolu; on chauffe le mélange quelque temps au bain-marie, on précipite l'éther formé par affusion d'eau et on le purifie par distillation (H. Müller).

Propriétés. — C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle. Il bout à 143°,5. Densité de vapeur = 4,46.

Il est isomère avec l'acétate d'éthyle monochloré. La potasse le dédouble en alcool et monochloracétate de potassium; le cyanure de potassium forme avec

lui de l'acide cyanacétique ; le sulfocyanate de potassium de l'acide sulfocyanacétique.

Lorsqu'on le fait bouillir avec 1 p. de cyanate de potassium et 10 p. d'alcool à 90°, pendant 15 heures au réfrigérant ascendant, on obtient deux corps : l'un est l'éther allophanique produit par l'action du cyanate alcalin sur l'alcool, l'autre est un acide cristallisé en tables rhomboïdales obliques et susceptible de donner des sels bien définis ; Saytzeff lui a donné le nom d'acide oxéthylglycolallophanique.

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^3ClO^4)}_{\text{Ether monochloracétique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 3H^2O^2 + \underbrace{4C^2KAzO^2}_{\text{Cyanate de potassium.}}$$

$$= \underbrace{(C^4H^4)C^4H^4Az^2O^6}_{\text{Éther allophanique.}} + \underbrace{C^{12}H^9KAz^2O^5}_{\text{Sel de potassium du nouvel acide.}} + KCl + 2KHO^2.$$

On obtient aussi d'autres corps, mais ceux-ci n'ont pas pu être isolés dans un état de pureté satisfaisant. (Saytzeff.)

Chauffé pendant 6 heures, en vase clos, à 120°, avec du carbonate d'ammoniaque, il donne naissance à du glycocolle et aux acides diglycolamidique et triglycolamique. (Heintz.) Chauffé pendant 12 heures à 180°-200° en tubes scellés avec du carbonate de soude, il fournit de l'acide carbonique, du glycolate et du diglycolate de sodium et des éthers glycolique et diglycolique. (Heintz.) L'ammoniaque agit à 100° comme son carbonate. Traité par de l'aniline et de l'eau à 140°, il donne de l'acide chlorhydrique et un corps qu'on peut envisager comme l'anilide de l'acide anilidacétique ou phénylamidoacétique ; sa formation peut se représenter par l'équation :

$$\underbrace{C^8H^7ClO^4}_{\text{Éther chloracétique.}} + \underbrace{5\,C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^{12}H^7AzHCl}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}} + \underbrace{C^{28}H^{14}AzO^2}_{\text{Anilide anilidacétique.}}$$

(Wischin et Willm.)

Avec les amines de la série grasse, il agit comme avec l'ammoniaque en donnant des glycocolles substitués : ainsi, avec la méthylamine, il donne la sarcosine ou méthylglycocolle ; avec la triméthylamine, la bétaïne ou triméthylglycocolle ; avec l'éthylamine, la diéthylamine, la triéthylamine, il donne l'éthyl, le diéthyl et le triéthylglycocolle.

L'éther chloracétique et l'azotite de potassium en solutions alcooliques donnent naissance à du chlorure de potassium, à de l'éthyloxalate de potassium et à du bioxyde d'azote. (Steiner.)

Chauffé à 120°-140° en tubes scellés avec un excès de pentasulfure de phosphore, l'éther chloracétique donne de l'hydrogène sulfuré, de l'éther sulfhydrique neutre et de l'éther monochlorothioacétique $(C^4H^4)C^4H^3ClS^2O^2$ bouillant à 166°-167°. (Meyer.)

ÉTHER ÉTHYLDICHLORACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^4H^2Cl^2O^4$.
At. : $C^2H^5C^2HCl^2O^2$.

Préparation. — 1. On fait passer du gaz chlorhydrique sec dans une solution d'acide dichloracétique dans l'alcool absolu, en opérant comme pour l'éther monochloracétique (H. Müller).

2. On chauffe le chlorure de carbone C^4Cl^4 avec de l'éthylate de sodium à 110° (Fischer et Geuther).

3. On ajoute goutte à goutte une solution de chloral un peu concentrée à du cyanure de potassium maintenu sous l'alcool absolu ; l'opération doit être faite dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute de l'eau et l'on purifie l'huile qui se sépare en la distillant avec de l'eau. Il se forme dans cette opération de l'acide cyanhydrique qui se dégage du chlorure et du dichloracétate de potassium, qui restent dissous dans l'eau, et de l'éther dichloracétique qui se sépare :

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2KAz}_{\text{Cyanure de potassium.}} = \underbrace{C^2HAz}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{(C^4H^4)C^4H^2Cl^2O^4}_{\text{Éther dichloracétique.}} + \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}}$$

(Wallach.)

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 155° (Geuther). Sa densité est de 1,29.

Il est complètement décomposé à 150° par l'acide chlorhydrique concentré en chlorure d'éthyle et acide dichloracétique, et par la potasse alcoolique à la température ordinaire en dichloracétate de potassium et alcool.

Chauffé en vase clos à 120° avec de l'eau, il donne de l'acide chlorhydrique, de l'alcool et de l'acide glyoxylique (Fischer et Geuther).

Chauffé avec un excès de pentasulfure de phosphore en tubes scellés à 160° 180°, il donne de l'hydrogène sulfuré, de l'éther sulfhydrique neutre et de l'éther dichlorodithioacétique $(C^4H^4)C^4H^2Cl^2S^2O^2$ bouillant à 177°-178° (Meyer).

ÉTHER ÉTHYLTRICHLORACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^4HCl^3O^4$.
At. : $C^2H^5.C^2Cl^3O^2$.

Préparation. — 1. On décompose le chlorure de trichloracétyle ou aldéhyde perchloré par l'alcool absolu (Malaguti).

$$C^4Cl^4O^2 + C^4H^6O^2 = (C^4H^4)C^4HCl^3O^4 + HCl.$$

2. On distille avec un peu d'acide sulfurique une solution alcoolique d'acide trichloracétique ; le liquide distillé est précipité par l'eau et l'huile, qui se sépare séchée sur du chlorure de calcium fondu (Leblanc).

3. On peut même, plus simplement, additionner un mélange fait en proportions équivalentes d'alcool et d'acide trichloracétique de la quantité d'acide sulfurique monohydraté indiquée par la théorie pour la formation d'un bihydrate ; la température s'élève et le mélange, d'abord limpide, devient louche ; en l'additionnant d'eau, l'éther trichloracétique se sépare ; on le sèche sur du chlorure de calcium fondu (A. Clermont).

Propriétés. — Il bout à 164° (Claus), à 166° sous la pression de 736 millimètres (Brühl) ; sa densité est de 1,367 à 15°.

Il est isomère avec l'éther acétique trichloré ; la potasse le dédouble en alcool et trichloracétate de potassium ; le chlore le transforme en éther perchloracéque $(C^4Cl^4)(C^4Cl^3O^4)$, identique avec l'éther acétique perchloré.

ÉTHER ÉTHYLMONOBROMACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)\,C^4H^3BrO^4$.
At. : $C^2H^5.C^2H^2BrO^2$.

Préparation. — On fait réagir sur l'alcool absolu le bromure d'acétyle monobromé à la température ordinaire, ou l'acide monobromacétique à 100° en vase clos pendant deux heures environ. On précipite l'éther par affusion d'eau ; on le dessèche en l'exposant dans le vide au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique (Gal).

Propriétés. — Il est plus dense que l'eau. Il bout à 159°, mais en se décomposant partiellement et en émettant des vapeurs qui irritent vivement les yeux.

ÉTHER ÉTHYLBIBROMACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)\,C^4H^2Br^2O^4$.
At. : $C^2H^5.C^2HBrO^2$.

Préparation. —On le prépare comme le précédent, soit par l'action de l'alcool absolu sur l'acide bibromacétique ou sur le bromure d'acétyle bibromé, soit comme l'éther dichloracétique en faisant réagir l'alcool sur le bromal en présence de cyanure de potassium.

Propriétés. — Il bout à 192°-194°, mais en se décomposant partiellement. L'ammoniaque alcoolique bouillante forme avec lui de la bibromacétamide fusible à 156°.

(Gal, Perkin et Duppa, Schœffer, Wallach.)

ÉTHERS ETHYLTRIBROMACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^4HBr^3O^4$.
　　　 { At. : $C^2H^5.C^2Br^3O^2$.

Préparation. — On fait réagir le bromure d'acétyle tribromé sur l'alcool absolu. On le purifie comme les précédents. Il bout à 225° (Gal).

ÉTHERS CHLOROBROMACÉTIQUES

L'éther éthylbromodichloracétique $(C^4H^4)C^4HBrCl^2O^4$, bout à 188°-189°.

L'éther éthylchlorodibromoacétique $(C^4H^4)C^4HClBr^2O^4$, bout à 203°.

Ces deux éthers se préparent en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution alcoolique des acides; ceux-ci sont obtenus par l'oxydation du bromochloral et du chlorobromal par l'acide azotique (Neumeister).

ÉTHERS ÉTHYLIODACÉTIQUES

L'éther monoiodoacétique $(C^4H^4)C^4H^3IO^4$ et l'éther biiodoacétique $(C^4H^4)C^4H^2I^2O^4$ se préparent en traitant respectivement par l'iodure de potassium l'éther chloro ou bromoacétique et l'éther bichloro ou bibromoacétique.

Ces éthers, bouillis avec de l'eau de baryte, sont saponifiés, et le sel de baryum formé sert à la préparation de l'acide correspondant. Leurs propriétés sont peu connues. Le premier bout à 178°-180°.

(Perkin et Duppa.)

ÉTHER ÉTHYLCYANACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^4H^3(C^2Az)O^4$.
　　　 { At. : $C^2H^5.C^2H^2(CAz)O^2$.

Préparation. — Il s'obtient par double décomposition, à chaud, entre le cyanure de potassium et l'éther chloracétique ou iodocétique, ou bien par éthérification d'une solution alcoolique de l'acide sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique; ce dernier procédé entraîne des pertes par suite de la transformation d'une partie de l'éther en chlorhydrate d'ammoniaque et en acide malonique.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, plus dense que l'eau, bouillant à 207°. Traité par l'ammoniaque, il donne l'amide cyanacétique fusible à 105°;

par la potasse, de l'acide malonique, comme le fait l'acide cyanacétique lui-même.

(Kolbe — Van't Hoff.)

ÉTHER ÉTHYLPROPIONIQUE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^4H^4)C^6H^6O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5.C^3H^5O^2. \end{cases}$$

Syn. : *Propionate d'éthyle.*

PRÉPARATION

1. On met ensemble dans une cornue spacieuse 200 grammes d'alcool à 95° et 450 grammes de propionate de potassium sec ; on verse dessus peu à peu 440 grammes d'acide sulfurique ; on distille. On sépare le liquide qui vient surnager le produit distillé, on le lave à l'eau distillée, on l'agite avec une solution de carbonate de potasse, on le déshydrate en le mettant en contact avec de l'anhydride phosphorique, puis on le distille (Pierre et Puchot).

2. On chauffe pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant de l'iodure d'éthyle avec du propionate d'argent sec ; ensuite on incline le réfrigérant en sens contraire et l'on distille. On purifie comme ci-dessus (Würtz).

3. On fait bouillir quelques instants du propionate d'argent avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool absolu ; l'eau mise en liberté sépare l'éther propionique, qui se rassemble à la surface du liquide. On purifie comme précédemment (Gottlieb).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, bouillant à 98°,8, possédant une odeur de fruits.

Densité à 0° = 0,9139.
— 10° = 0,9027.
— 17° = 0,8945.
— 45° = 0,8625.
— 83° = 0,8160.
— 100° = 0,7930. (Pierre et Puchot.)

L'ammoniaque le transforme très rapidement en propionamide et alcool.

ÉTHERS DES ACIDES PROPIONIQUES SUBSTITUÉS

On n'a préparé jusqu'à présent que les éthers éthyliques des acides α chloropropionique, α et β dichloropropioniques, α et β dibromopropioniques. Qu'on les obtienne soit par des réactions détournées, soit par éthérification directe, on ne peut pas, en les saponifiant par les alcalis, les dédoubler en alcool et acide correspondant.

ÉTHER ÉTHYL-α-CHLOROPROPIONIQUE.

Form. : { Éq. : $(C^4H^4)C^6H^5ClO^4$.
         { At. : $C^2H^5C^3H^4Cl^2O^2$.

Préparation. — Il se forme dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther éthyllactique, ou sur un mélange de chlorure de lactyle et d'alcool.

On le prépare en laissant tomber goutte à goutte de l'acide lactique (1 molécule) bien desséché dans une cornue contenant du protochlorure de phosphore (2 molécules). La réaction est très énergique; quand elle est achevée, on chauffe légèrement. On laisse refroidir, on verse peu à peu de l'alcool absolu, et sans séparer l'oxychlorure de phosphore on laisse en contact pendant 24 heures en agitant de temps en temps. On verse alors le tout dans une grande quantité d'eau ; on recueille l'éther qui se sépare, on le déshydrate et on le rectifie (Brühl — Otto et Beckurts).

Propriétés. — Il bout à 146°-147°. Il est peu soluble dans l'eau.

L'éther dérivé de l'acide β chloropropionique est un liquide bouillant à 156° et dont la densité est égale à 1,116 (Henry).

ÉTHERS ÉTHYL-DICHLOROPROPIONIQUES.

Form. : { Éq. : $(C^4H^4)C^6H^4Cl^2O^4$.
         { At. : $C^2H^5.C^3H^3Cl^2O^2$.

Préparation. — **Éther** α : On mélange une partie d'acide pyruvique avec 5 p. de perchlorure de phosphore; on chauffe pour terminer la réaction. On ajoute alors de l'alcool jusqu'à ce que l'addition de ce liquide ne détermine plus d'élévation de température, puis on verse le tout dans une grande quantité d'eau ; il se sépare un liquide possédant la composition de l'éther éthyldichloropropionique et donnant avec l'ammoniaque un corps ayant la composition et les propriétés de la dichloropropionamide.

On peut aussi éthérifier la solution alcoolique de l'acide par un courant de gaz chlorhydrique (Beckurts et Otto).

Éther β : On traite l'acide glycérique par un excès de perchlorure de phosphore, en chauffant à la fin vers 150°; on laisse refroidir et l'on verse de l'alcool sur le produit de la réaction. On soumet ce mélange à une série de distillations fractionnées entre 185° et 195° et l'on finit par recueillir un corps possédant la formule d'un éther dichloropropionique. Le rendement est plus considérable quand, avant de verser l'alcool, on a soin de séparer par distillation l'oxychlorure de phosphore qui s'est formé (Werigo et Werner-Werigo et Okulitsch).

Propriétés. — Les propriétés de l'éther α sont peu nettes. Il bout à 160° en se décomposant partiellement (à 156°-157° d'après Beckurts et Otto); sa densité est de 1,25 à 0°.

L'éther β bout à 180°-184°. Il est plus stable que le précédent. Bouilli avec l'eau de baryte il fournit du chloroacrylate de baryum.

$$\underbrace{2[(C^4H^4)C^6H^4Cl^2O^4]}_{\text{Ether dichlorépropionique } \beta} + 4BaHO^2 = 2BaCl + 2H^2O^2 + 2C^4H^6O^2 + \underbrace{2(C^6H^2ClBaO^4)}_{\text{Chloroacrylate de Baryum}}.$$

Dans d'autres circonstances Werigo et Okulitsch ont obtenu par cette réaction du chlorolactate de baryum.

Lorsqu'on le traite avec précautions par l'acide sulfurique, on met en liberté de l'acide chloropropionique d'après les uns, de l'acide chloroacrylique d'après les autres.

Ces deux éthers ne peuvent être dédoublés par les alcalis en alcool et en acides dichloropropioniques.

ETHERS ÉTHYLDIBROMOPROPIONIQUES

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^4H^4)C^6H^4Br^2O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5.C^3H^3Br^2O^2. \end{cases}$$

Préparation. — Les éthers α et β se préparent en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution alcoolique des acides α et β dichloropropioniques, et précipitant l'éther formé par affusion d'eau,

Propriétés. — L'éther α est un liquide à odeur camphrée, bouillant à 190°-191° (20° plus bas que l'éther β). Densité à 12° = 1,7536.

L'éther β est un liquide incolore possédant une odeur de fruits. Il bout à 211°-214° sous la pression de 0,746^{mm}. Sa densité est de 1,796 à 0° et de 1,777 à + 15°. Mis en solution alcoolique et traité par l'hydrogène naissant (Zn + SO^3HO), il se transforme en éther éthylacrylique :

$$(C^4H^4)(C^6H^4Br^2O^4 + H^2 = (C^4H^4)C^6H^4O^4 + 2HBr.$$

(Philippi et Tollens. — Munder et Tollens. — Caspary et Tollens.)

ÉTHERS ÉTHYLIODOPROPIONIQUES

L'*éther* β *monoïdé* $(C^4H^4)C^6H^5IO^4$ se prépare en chauffant l'acide β iodopropionique avec de l'alcool et un peu d'acide snlfurique.

Il bout à 200°-202°. Densité = 1,707.

(Wichelhaus—Henry.)

ÉTHERS ÉTHYLBUTYRIQUES

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^8H^8O^4$. At. : $C^2H^5.C^4H^7O^2$.

Syn. : *Butyrate d'éthyle*.

On en connaît deux qui dérivent l'un de l'acide butyrique normal et l'autre de l'acide isobutyrique.

PRÉPARATION

On les prépare en mélangeant 2 p. d'acide butyrique (normal ou isobutyrique), 2 p. d'alcool éthylique et 1 p. d'acide sulfurique; on agite de temps en temps; le mélange s'échauffe, puis se partage en deux couches : la couche supérieure est recueillie, lavée à une eau alcaline, desséchée sur du chlorure de calcium fondu, et enfin rectifiée sur du carbonate de chaux. (Pelouze et Gélis. — Pierre et Puchot.)

PROPRIÉTÉS

L'éther de l'acide butyrique normal bout à 119° (Pierre), à 121° (Linnemann). Sa densité est de 0,901 à 0° (Pierre) et de 0,895 à + 18° (Linnemann).

L'éther de l'acide isobutyrique bout à 113° (Pierre et Puchot) sous la pression de 760mm. Sa densité est de 0,89 à 0° et de 0,871 à + 18° (Pierre et Puchot.) L'éther butyrique entre dans la composition de certaines essences de fruits. On le prépare pour cet usage au moyen de l'acide butyrique produit par la fermentation des fruits du caroubier (*Cratonia siliqua*). On expose à une température tiède 50 kilos de gousses de caroubier réduites en menus morceaux, auxquelles on ajoute assez d'eau à 28° pour en faire une bouillie liquide; après quelques jours on y ajoute 12 kilos de craie en poudre, et l'on attend que la fermentation s'établisse; on agite de temps en temps en maintenant une température d'environ 30°. Après six semaines on distille la masse avec 36 kilos d'acide sulfurique et 60 kilos d'alcool (Stinde).

On obtient dans ce cas l'éther de l'acide butyrique normal, tandis que l'acide retiré directement des fruits du caroubier est l'acide isobutyrique.

ÉTHERS DES ACIDES BUTYRIQUES SUBSTITUÉS

ÉTHERS DES ACIDES CHLOROBUTYRIQUES

Les éthers des acides *chlorobutyrique*, *dichlorobutyrique*, *trichlorobutyrique*, *tétrachlorobutyrique*, dérivés de l'acide *butyrique* normal, se préparent soit en chauffant l'acide et l'alcool en tubes scellés vers 200°, soit en chauffant légèrement à la pression ordinaire un mélange d'acide et d'alcool additionné d'une

petite quantité d'acide sulfurique; la couche huileuse qui se sépare est lavée avec une eau alcaline et séchée sur du chlorure de calcium fondu.

L'éther de l'acide α chlorobutyrique bout à 156°-160°; sa densité à 17° est égale à 1,065. L'éther de l'acide β chlorobutyrique bout à 168°-171° (Markownikorr).

L'éther de l'acide dichlorobutyrique n'a jamais été préparé à l'état de pureté complète (Pelouze et Gélis).

L'éther de l'acide trichlorobutyrique bout à 212° (Judson).

L'éther de l'acide chloroisobutyrique bout à 148°,5-149° (corr), sous la pression de 749^{mm}.; densité à 0° = 1,062 (Balbiano).

ÉTHERS DES ACIDES BROMOBUTYRIQUES

Les éthers *éthylmonobromobutyriques* dérivés soit de l'acide *bromobutyrique normal*, soit de l'acide *bromoisobutyrique*, se préparent en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution alcoolique de l'acide et précipitant l'éther formé par l'eau (Friedel et Machuca).

L'éther dérivé de l'acide *α bromobutyrique normal* bout à 175°-178° (Friedel et Machuca), à 171°-172° (Hell). Densité à + 12° = 1,345. Chauffé avec de l'argent en poudre à 120°-130° en tubes scellés, il donne un corps possédant la formule d'un éther subérique isomérique, qui est peut-être l'éther d'un acide diéthylsuccinique (Hell et Wittekind).

L'éther dérivé de l'acide α bromoisobutyrique bout à 163°,6 sous la pression de 760^{mm} (Markonikoff), à 162°,7 sous la pression de 746^{mm} (Hell et Waldbauer). Chauffé avec de l'argent en poudre dans les mêmes conditions que l'éther précédent, il donne l'éther d'un des acides subériques isomériques, l'acide tétraméthylsuccinique (Hell et Wittekind). Lorsque dans cette réaction on fait intervenir l'iodure de méthyle, on obtient encore un éther subérique isomérique, mais dont l'acide possède une constitution inconnue (Hell). Traité par la baryte, il donne l'acide isooxybutyrique et par la potasse alcoolique l'acide éthoxyisobutyrique (Hell et Waldbauer).

ÉTHER DE L'ACIDE IODOBUTYRIQUE

En faisant bouillir longtemps l'éther bromoisobutyrique avec de l'alcool et de l'iodure de potassium on finit par obtenir un corps ayant la composition d'un éther monoiodo-isobutyrique. Cet éther est doué de propriétés peu caractéristiques. Il bout à 190°-192°, mais en se décomposant partiellement (Hell).

ÉTHERS ÉTHYLVALÉRIQUES

Form. : { Éq. : $(C^4H^4)C^{10}H^{10}O^4$.
{ At. : $C^2H^5.C^5H^9O^2$.

1. ÉTHER ÉTHYLVALÉRIQUE NORMAL

Syn. : *Valérate normal d'éthyle.* — *Butylformiate, propylacétate d'éthyle.*
Il dérive de l'acide valérique normal.

On le prépare comme l'éther isovalérique.

Il bout à 144°,6 sous la pression de 736mm. Densité à 0° = 0,894, à 20° = 0,8765, à 40° = 0,8616 (Lieben et Rossi).

2. ÉTHER ÉTHYLISOVALÉRIQUE

Syn. : *Isovalérate d'éthyle.* — *Isopropylacétate d'éthyle.*
Il dérive de l'acide valérique ordinaire, ou isovalérique, ou isopropylacétique.

Préparation. — On mélange dans un appareil à reflux 3 p. de valérate de potasse sec et 1 p. d'alcool absolu; on y ajoute par petites portions 2 p. d'acide sulfurique; on maintient au bain-marie pendant une heure environ, et, quand le mélange est refroidi, on précipite l'éther par l'addition d'une petite quantité d'eau. Quand la couche huileuse est bien rassemblée on la soumet à une série de rectifications (Pierre et Puchot).

Propriétés. — C'est un liquide incolore et possédant une odeur qui rappelle à la fois celle de la pomme reinette et celle de la menthe, et qui provoque la toux. Il bout à 133° sous la pression de 766mm (Lieben et Rossi); à 134°,3 sous la pression de 760mm (Schumann.). Densité à 0° = 0,886, à 10° = 0,8767, à 20° = 0,8673, à 50° = 0,8378 (Pierre et Puchot).

Lorsqu'on le dissout dans l'éther et qu'on le traite par le sodium, on obtient des produits assez complexes dont la formation a été discutée.

C'est ainsi que l'on obtiendrait, d'après Geuther et Greiner, de l'acide divarérylène-divalérique $C^{40}H^{34}O^6$ fusible à 125°-128° et volatil à 295°, et l'éther éthylique d'un acide divalérique $C^{10}H^9[C^{10}H^9O^2]O^4$, analogue à l'acide diacétique $C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4$.

D'après Wanklyn on obtiendrait, en traitant par l'eau le produit brut de la réaction, des produits huileux desquels on sépare par distillation fractionnée un polymère du valéral bouillant vers 215°.

L'étude de cette réaction mérite donc d'être reprise.

L'*éther α bromovalérique normal* bout à 190°-192°; densité à 18° = 1,226 (Juslin).

L'*éther α bromoisovalérique* bout à 190°-194° (Cahours).

3. ÉTHER ÉTHYLTRIMÉTHYLACÉTIQUE

Il dérive de l'acide triméthylacétique ou pivalique :

On le prépare par double décomposition entre l'iodure d'éthyle et le triméthylacétate de plomb.

Il bout à 118°,5.

(Friedel etSilva. — Boutlerow.)

ÉTHERS ÉTHYLHEXYLIQUES

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{12}H^{12}O^4$.
At. : $C^2H^5.C^6H^{11}O^2$.

1. ÉTHER ÉTHYLCAPROÏQUE NORMAL

(*De l'acide caproïque normal*).

Préparation. — On distille le caproate normal de baryum avec de l'acide sulfurique et de l'alcool (Fehling); ou bien on chauffe ensemble 10 p. d'acide caproïque normal, 10 p. d'alcool absolu et 5 p. d'acide sulfurique (Lieben et Rossi). L'éther qui se sépare est lavé avec une eau alcaline.

Propriétés. — Il bout à 162° (Fehling); à 167° (Lieben) sous la pression de 736^{mm}. Densité à 6° = 0,887, à 20° = 0,8705, à 40° = 0,8566. (Lieben et Rossi.)

2. ÉTHER ÉTHYLISOBUTYLACÉTIQUE

(*De l'acide isobutylacétique.*)

Il se prépare comme le précédent. Il bout à 160°,4. Densité à 0° = 0,887.

3. ÉTHER ÉTHYLMÉTHYLISOPROPYLACÉTIQUE

(*De l'acide méthylisopropylacétique.*)

Il bout à 153°. Densité à 0° = 0,8816. Il se prépare comme l'éther normal (Saytzeff).

4. ÉTHER ÉTHYLDIMÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE

L'éther de l'acide diméthyléthylacétique n'a pas encore été préparé.

5. ÉTHER ÉTHYLDIÉTHYLACÉTIQUE

Il résulte de l'action du sodium sur l'éther acétique en présence d'iodure d'éthyle. (Voir éther acétylacétique.) Il bout à 151°; sa densité à 0° est de 0,8826; son coefficient de dilatation entre 0° et 18° est égal à 0,00095.

ÉTHERS ÉTHYLHEPTYLIQUES

Form. $\begin{cases} \text{Éq.: } (C^4H^4)C^{14}H^{14}O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5C^7H^{13}O^2. \end{cases}$

ÉTHER ÉTHYLŒNANTHYLIQUE

Il dérive de l'acide œnanthylique normal.

Préparation. — 1. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide; ou bien on chauffe au bain-marie pendant quelque temps un mélange d'acide et d'alcool additionné d'un peu d'acide sulfurique (Williamson).

2. On fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'œnanthylate normal d'argent (Mehlis).

Propriétés. — Il possède une agréable odeur de fruits. Il bout à 187° — 188° sous la pression de 761mm. (Franchimont). Il se solidifie à — 47°-48° (Cahours et Demarçay). Densité = 0,8879 à 0°, 0,8735 à 16°, 0,8716 à 20°, 0,8589 à 40°.

ÉTHER ÉTHYLISOHEPTYLIQUE

(*De l'acide isoheptylique dérivé de l'iodure d'hexyle* β.)

On le prépare en faisant bouillir au réfrigérant ascendant un mélange d'alcool, d'acide isoheptylique et d'acide sulfurique étendu, précipitant l'éther par l'eau et le rectifiant après l'avoir lavé avec une liqueur alcaline.

Il bout à 172°-173°. Densité à 15° = 0,8685. Il possède une odeur de fruits (Hecht).

ÉTHERS ÉTHYLOCTYLIQUES

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } (C^4H^4C^{16}H^{16}O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5.C^8H^{15}O^2. \end{cases}$

ÉTHER ÉTHYLCAPRYLIQUE NORMAL

(*De l'acide caprylique normal*).

Il existe en grandes quantités dans l'eau-de-vie de marc (Grimm).

Préparation. — On abandonne à lui-même un mélange formé de : acide caprylique 2 parties, alcool 2 parties, acide sulfurique 1 partie. Au bout de quelque temps l'éther vient surnager sous forme d'une huile; on la décante, on la lave à l'eau et on la dessèche sur du chlorure de calcium fondu (Fehling).

Propriétés. — C'est un liquide possédant une odeur d'ananas.

Il bout à 207°-208°. Densité à 0° = 0,8871, à 15° = 0,8738. Densité de vapeur = 6,10 à 246° (Renesse).

ÉTHER ÉTHYLISOCAPRYLIQUE.

On l'obtient comme le précédent, en employant l'acide isocaprylique provenant de l'oxydation de l'alcool diisobutylique.

Il bout à 175° (Carleton).

L'ÉTHER DE L'ACIDE DIPROPYLACÉTIQUE bout à 183° (Burton).

ÉTHERS ÉTHYLNONYLIQUES

$$\text{Form.}\left\{\begin{array}{l}\text{Éq.}:(C^4H^4)C^{18}H^{18}O^4.\\ \text{At}\ :\ C^2H^5.C^9H^{17}O^2.\end{array}\right.$$

ÉTHER ÉTHYLPÉLARGONIQUE

(*De l'acide pelargonique normal.*)

Préparation — On fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'acide normal, on purifie suivant la méthode habituelle. On peut encore faire réagir sur l'alcool le chlorure de pélargyle obtenu au moyen du perchlorure de phosphore et de l'acide pélargonique (Delffs).

Propriétés. — Il bout à 216°-219° (Delffs) ; à 227°-228° (Zinckle et Franchimont). Densité à 17° = 0,8655.

ÉTHER ÉTHYLISONONYLIQUE

(*De l'acide isononylique.*)

On le prépare comme le précédent.

Il bout à 213°-215°. Densité à 17° = 0,864 (Kullhem).

ÉTHERS ÉTHYLDÉCYLIQUES

$$\text{Form.}\left\{\begin{array}{l}\text{Éq.}:(C^4H^4)C^{20}H^{20}O^4.\\ \text{At.}\ :\ C^2H^5.C^{10}H^{19}O^2.\end{array}\right.$$

Syn. : *Éther éthylcaprique.*

ÉTHER DE L'ACIDE CAPRIQUE OU RUTIQUE

Préparation. — On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution alcoolique d'acide caprique. On purifie par la méthode habituelle : préci-

pitation de l'éther par affusion d'eau, lavages de l'éther avec une eau alcaline, déshydratation sur le chlorure de calcium fondu (Rowney).

Propriétés. — Il bout à 243°-245°. Densité = 0,862 (Fischer).

ÉTHER ÉTHYLUNDÉCYLIQUE

Form. $\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. : } (C^4H^4)C^{22}H^{22}O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5\ C^{11}H^{21}O^2.\end{array}\right.$

L'éther de l'acide *métyldibutylacétique* se prépare comme le précédent et bout à 227°-230°,

ÉTHER ÉTHYLDUODÉCYLIQUE

Form. $\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. : } (C^4H^4)C^{24}H^{24}O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5.C^{12}H^{23}O^2.\end{array}\right.$

Syn : *Ether laurique. — Laurate d'éthyle.*

Il se prépare comme les précédents par l'action de l'acide sur l'alcool en présence d'acide chlorhydrique.

Il est liquide à la température ordinaire ; il se solidifie à — 10° ; il bout à 264°-269°, mais en se décomposant partiellement. Densité à 19° = 0,8671 (Delffs).

ÉTHER ÉTHYLTÉTRADÉCYLIQUE

Form. $\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. : } (C^4H^4)\ C^{28}H^{28}O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5.\ C^{14}H^{27}O^2.\end{array}\right.$

Syn. : *Éther myristique. Myristate d'éthyle.*

Il se prépare comme l'éther laurique. On connaît à peine ses propriétés. C'est un liquide qui se concrète par le froid. Sa densité à l'état liquide est de 0,864.

(Playfair).

ÉTHER ÉTHYLPENTADÉCYLIQUE

Form. $\left\{\begin{array}{l}\text{Éq. : } (C^4H^4)\ C^{30}H^{30}O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5.\ C^{15}H^{29}O^2.\end{array}\right.$

L'éther préparé comme les précédents avec l'acide retiré par Bouis des graines du Jatropha Curcas se présente sous forme de cristaux fusibles à + 21°.

ÉTHER ÉTHYLHEXADÉCYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)\,C^{32}H^{30}O^4$.
At. : $C^2H^5.\,C^{16}H^{31}O^2$.

Syn. : *Éther margarique ou palmitique. Margarate ou palmitate d'éthyle*[1].

On le prépare : soit comme les éthers laurique, myristique, etc., au moyen de l'alcool et de l'acide en présence d'acide chlorhydrique ; soit en chauffant l'acide et l'alcool en tubes scellés à 200°-250° ; soit en chauffant l'acide avec l'éther éthyléthylique en tubes scellés à 360° (Berthelot).

Il cristallise en prismes ; quand la cristallisation s'effectue lentement à une température voisine de + 10°, il se présente sous forme de longues aiguilles aplaties. Il fond à + 24°,2 (Heintz).

ÉTHER ÉTHYLSTÉARIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{36}H^{36}O^4$.
At. : $C^2H^5.\,C^{18}H^{35}O^2$.

Syn. : *Stéarate d'étyle.*

1. On chauffe l'alcool et l'acide en vase clos à 100° ; la combinaison commence à s'effectuer au bout de 102 heures, mais en petite quantité (Berthelot).
2. On fait bouillir l'éther stéarique de la glycérine avec de l'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool absolu (Duffy).
3. On agite une solution éthérée de stéarine avec une quantité de potasse insuffisante pour produire une saponification complète (Bouis).
4. On chauffe au bain-marie, pendant une demi-heure environ, un mélange d'acide stéarique, d'alcool et d'acide sulfurique en petite quantité. Après refroidissement l'éther stéarique vient surnager le liquide.

PRÉPARATION

On dissout à chaud 1 partie d'acide stéarique dans 4 parties d'alcool à 95° ; on fait passer dans cette solution maintenue à la température de 50° un courant d'acide chlorhydrique desséché par son passage à travers de l'acide sulfurique. Lorsque le liquide est bien saturé de ce gaz, on chauffe au bain-marie pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique et le chlorure d'éthyle formé. On précipite l'éther par affusion d'eau tiède ; on laisse refroidir ; on sépare le

1. Nous avons déjà expliqué (voir *éther méthylmargarique*) pourquoi, conformément aux usages de la nomenclature, nous avons conservé à l'acide hexadécylique naturel $C^{32}H^{32}O^4$ le nom d'acide margarique ou palmitique (dont l'identité est admise aujourd'hui) que lui donna Chevreul, et pourquoi nous avons réservé à l'acide de synthèse $C^{34}H^{34}O^4$ le nom théorique d'acide heptadécylique.

magma cristallin composé d'éther stéarique et d'acide stéarique en excès, on l'exprime, on le dessèche et on le purifie avec toutes les précautions indiquées à la préparation de l'éther méthylstéarique.

PROPRIÉTÉS

Il est solide à la température ordinaire. Il fond à 33°,7 (Heintz), à 32°,9 (Pebal). La moindre trace d'acide margarique dans l'acide stéarique employé abaisse considérablement son point d'ébullition, car l'éther margarique fond à 24°.

L'éther stéarique bout vers 224°, mais en se décomposant partiellement.

Il est très soluble dans l'éther, un peu moins dans l'alcool; celui-ci l'abandonne par évaporation sous forme d'aiguilles soyeuses.

La potasse aqueuse le décompose très lentement, la potasse alcoolique très rapidement.

Chauffé à 200° en tubes scellés pendant 30 heures avec de la baryte caustique anhydre, il se décompose nettement et complètement en stéarate de baryum et alcoolate de baryum, sans formation d'éther éthyléthylique ou d'autres produits secondaires (Berthelot et de Fleurieu).

$$(C^4H^4)(C^{36}H^{36}O^4) + 2\,BaO = C^{36}H^{35}BaO^4 + C^4H^5BaO^2.$$

Citons encore quelques éthers qui sont peu connus à cause de leur peu de stabilité, de la difficulté qu'on éprouve à les débarrasser de l'acide en excès, et de l'impossibilité de les purifier par distillation fractionnée.

Éther éthylarachique $(C^4H^4)C^{40}H^{40}O^4$. Cristaux fusibles à 50°.

Éther éthylbéhnique $(C^4H^4)C^{44}H^{44}O^4$. Cristaux fusibles à 48°-49°.

Éther éthylcérotique $(C^4H^4)C^{54}H^{54}O^4$. Masse granuleuse ressemblant physiquement à la cire d'abeille. Il fond à 59°-60° (Brodie).

Éther éthylmélissique $(C^4H^4)C^{60}H^{60}O^4$. Masse blanche, cireuse, fusible à 73°, soluble seulement dans l'alcool et l'éther bouillants (Piererling).

Ces éthers se préparent tous comme l'éther éthylstéarique. L'éther mélissique a aussi été préparé en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur la mélissate d'argent.

ÉTHER ÉTHYLACRYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^6H^4O^4$.
At. : $C^2H^5.C^3H^3O^2$.

PRÉPARATION

On ne peut pas éthérifier l'acide acrylique en le faisant réagir sur l'alcool,

soit seul, soit en présence d'un acide auxiliaire, car on n'obtient dans ce cas que des produits de sa destruction ; on ne peut pas non plus préparer cet éther en décomposant l'acrylate d'argent par l'iodure d'éthyle. Sa préparation est entièrement semblable à celle de l'éther méthylique : elle est fondée sur la réduction, par l'hydrogène naissant, de l'éther éthyl β bromopropionique.

On dissout l'éther éthyl β bromopropionique dans l'alcool et l'on y ajoute par petites portions de la poudre de zinc et de l'acide sulfurique étendu (l'étain en présence d'acide chlorhydrique réussit moins bien). La réduction terminée, l'on précipite l'éther par l'eau et l'on distille. Le liquide distillé, privé de la majeure partie de l'alcool qu'il contient, abandonne l'éther acrylique par addition de chlorure de sodium. On lave l'éther à l'eau, et on le met en contact d'abord avec du sulfate de cuivre anhydre qui lui enlève l'humidité, puis avec du chlorure de calcium qui lui enlève l'excédent d'alcool (Caspary et Tollens).

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée et pénétrante, ses vapeurs sont très irritantes. Il bout à 100°-101°. Densité à 0° = 0,925, à 15° = 0,9136.

ÉTHERS DES DÉRIVÉS DE L'ACIDE ACRYLIQUE

I. L'éther éthylique de l'*acide β chloroacrylique* se prépare en réduisant par l'hydrogène naissant (zinc et acide sulfurique étendu) l'éther trichlorolactique dissous dans l'alcool absolu (1/10 environ de son poids). (Wallach.)

Il bout à 143°-145° (Wallach), à 145°-146° (Pinner.) Bouilli avec de la baryte il donne naissance à de l'acide malonique et à du chlorure de baryum.

L'éther éthylique de l'*acide β dichloroacrylique* se forme, entre autres produits, lorsqu'on réduit par l'hydrogène naissant (zinc et acide sulfurique étendu) la chloralide mise en dissolution dans l'alcool absolu (Wallach et Hunœus).

Cet éther bout à 173°-175°; chauffé avec de l'oxyde d'argent et de l'eau à 125° en tubes scellés, il donne du chlorure d'argent et de l'acide malonique. (Wallach et Hunœus).

II. L'*éther éthyl-α-bromoacrylique* bout à 155°-158° (Wagner et Tollens).

L'*éther éthyl-dibromoacrylique* bout à 212°-214°, mais avec décomposition partielle (Petri).

ÉTHERS ÉTHYLCROTONIQUES

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^8H^6O^4$.
At. : $C^2H^5.C^4H^5O^2$.

ÉTHER ÉTHYLCROTONIQUE

(De l'acide crotonique ordinaire ou tétracrylique)

Il bout à 142°-143° (Kraemer et Grodski).

Éthers des acides dérivés de l'acide crotonique.

L'éther de l'acide α *chlorocrotonique* bout à 176° (Sarnow), à 176°-178°. (Wallach.)

L'éther de l'acide β *chlorocrotonique* bout à 184°. Densité à 16°,5 = 1,111. (Geuther.)

ÉTHER ÉTHYLISOCROTONIQUE

(De l'acide *isocrotonique* ou *quarténylique*).

Il bout à 136°. Densité à 19° = 0,927. (Geuther.)

Dérivés.

L'éther de l'acide β *chloroisocrotonique* bout à 161°,4. Densité à 15° = 1,113. (Fröhlich.)

ÉTHER ÉTHYLMÉTHACRYLIQUE

(*De l'acide méthacrylique.*)

On ne connaît que les deux dérivés suivants :

L'éther *chlorométhacrylique* qui bout à 155°-158°.

L'éther *bromométhacrylique* qui bout à 192°-193°. (Cahours.)

Tous ces éthers se préparent en éthérifiant l'acide correspondant dissous dans l'alcool, sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux, et en employant les procédés habituels de purification applicables à cette méthode.

ÉTHERS DES ACIDES MÉTHYLCROTONIQUES

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^4H^4)C^8H^5[C^2H^3]O^4. \\ \text{At. : } C^2H^5.C^4H^4[CH^3]O^2. \end{cases}$$

I. L'*éther de l'acide angélique* bout à 141°5 ; sa densité à 0° est de 0,9347. (Beilstein et Wiegand.)

II. L'*éther de l'acide tiglique* est un liquide bouillant à 156° (corr.); sa densité à 0° est égale à 0,9425. (Beilstein et Wiegand.)

L'*éther de l'acide tiglique monochloré* bout à 178°-180°. (Demarçay.)

III. L'*éther de l'acide allylacétique* bout à 142°-144°. (Zeidler.)

ÉTHER DE L'ACIDE ÉTHYLCROTONIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^8H^5[C^4H^5]O^4$.
At. : $C^2H^5.C^4H^5[C^2H^5]O^2$.

PRÉPARATION

Lorsqu'on fait réagir le trichlorure de phosphore sur le diéthoxalate d'éthyle, il se dégage de l'acide chlorhydrique ; on fait bouillir pour achever la réaction puis on distille à siccité. On ajoute peu à peu de l'eau au produit de la distillation ; il se sépare une couche huileuse qu'on lave à une eau alcaline et qu'on rectifie en recueillant ce qui passe entre 162° et 168°. C'est l'éther de l'acide éthylcrotonique formé suivant l'équation :

$$\underbrace{3C^{16}H^{16}O^6}_{\text{Diéthoxalate d'éthyle.}} + \underbrace{PCl^3}_{\text{Trichlorure de phosphore.}} = \underbrace{3[(C^4H^4)C^8H^5(C^4H^5)O^4]}_{\text{Éther de l'acide éthylcrotonique.}} + \underbrace{PH^3O^6}_{\text{Acide phosphoreux.}} + \underbrace{3HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, très mobile, d'une saveur brûlante, d'une odeur pénétrante, insoluble dans l'eau. Il bout à 162°-168°. Densité à 13° = 0,9203. La potasse alcoolique le dédouble en alcool et éthylcrotonate de potassium.

(Franckland et Duppa.)

ÉTHER ÉTHYLHYDROSORBIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{12}H^{10}O^4$.
At. : $C^2H^5.C^6H^9O^2$.

Il est isomérique avec le précédent. On le prépare comme l'éther éthylsorbique en éthérifiant par l'acide chlorhydrique la solution alcoolique d'acide hydrosorbique.

Il bout à 166°-167°. Il possède une odeur de fruits. (Barringer et Fitlig.)

ÉTHER ÉTHYLOLÉIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{36}H^{34}O^4$.
At. : $C^2H^5.C^{18}H^{33}O^2$.

Syn. : *Oléate d'éthyle.*

PRÉPARATION

On éthérifie l'acide oléique dissous dans l'alcool par un courant d'acide

chlorhydrique. Une partie de l'éther se sépare spontanément, le reste par affusion d'eau. On le purifie comme les éthers margarique, stéarique, etc.

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore. Il se décompose à l'ébullition. Densité à $18^{o} = 0,871$. Le nitrate mercureux agit sur lui comme sur l'acide oléique et le transforme en son polymère l'éther élaïdique. (Laurent.)

ÉTHER ÉLAÏDIQUE

On le prépare soit comme son isomère l'éther oléique (Meyer), soit en faisant bouillir pendant quelques heures dans un appareil à reflux un mélange d'acide élaïdique (2 parties), d'alcool (4 parties) et d'acide sulfurique (1 partie); on purifie comme ci-dessus. (Laurent.)

Ses propriétés sont peu connues. Sa densité est de 0,868 à 18°. Il se décompose à la distillation

ÉTHER ÉTHYLPROPARYGLIQUE

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq.} : (C^4H^4)C^6H^2O^4, \\ \text{At.} : C^2H^5.C^3HO^2. \end{array} \right.$

Préparation. — On chauffe pendant quelques instants, à 100°, en vase clos, 5 grammes d'acide propargylique, 15 grammes d'alcool et 12 grammes d'acide sulfurique. On ajoute de l'eau au mélange, on enlève la couche huileuse qui se sépare et on épuise la couche aqueuse avec de l'éther. On réunit la couche huileuse et la solution éthérée; on chasse l'éther et l'on rectifie le résidu.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, bouillant à 117°-119°, insoluble dans l'eau. Il donne dans les solutions ammonicales des chlorures cuivreux et cuivriques des précipités jaunes cristallins. (Brandowski.)

ÉTHER ÉTHYLSORBIQUE

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq.} : (C^4H^4)C^{12}H^8O^4. \\ \text{At.} : C^2H^5.C^6H^7O^2. \end{array} \right.$

Syn. : *Sorbate d'éthyle.*

1. On éthérifie l'acide dissous dans l'alcool sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique.

2. On fait réagir le chlorure de sorbyle sur l'alcool.

C'est un liquide bouillant à 195°; il est plus léger que l'eau. (W. Hoffmann.)

ÉTHER ÉTHYLBENZOIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{14}H^6O^4$.
At. : $C^2H^5.C^7H^5O^2$.

Syn. : *Benzoate d'éthyle*.

Il a été découvert par Scheele. Son procédé de préparation, régularisé par Thénard, est celui que l'on emploie encore aujourd'hui.

FORMATION

1. On fait réagir le chlorure de benzoïle sur l'alcool absolu. (Wöhler et Liebig.)

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^6O^2 = (C^4H^4)C^{14}H^6O^4 + HCl.$$

2. On le rencontre parmi les produits de la distillation sèche du baume de Tolu. (H. Deville.)

3. On chauffe l'éther ordinaire et l'acide benzoïque en vase clos à 360°-400° : (Berthelot.)

$$C^8H^{10}O^2 + C^{14}H^6O^2 = (C^4H^4)C^{14}H^6O^2 + H^2O^2.$$

4. On fait dissoudre l'acide benzoïque dans l'éther, on additionne cette solution d'une quantité calculée de nitrate d'éthyle, et l'on fait tomber ce mélange goutte à goutte dans de l'acide sulfurique concentré, en évitant que la température ne dépasse 75°. L'addition d'eau au produit brut de la réaction sépare entre autres produits du benzoate d'éthyle. (Fittica.)

PRÉPARATION

On fait bouillir pendant deux à trois heures environ dans un appareil à reflux, 4 p. d'alcool à 95 pour cent, 2 p. d'acide benzoïque, 1 p. d'acide chlorhydrique concentré (solution à 33 de HCl pour cent). Au bout de ce temps on distille : il passe d'abord de l'alcool avec un peu de chlorure d'éthyle, puis, dès que le liquide se trouble par addition d'eau, on change de récipient pour recueillir l'éther benzoïque. Le produit distillé est agité avec une solution alcaline jusqu'à ce que l'éther qui se sépare ne rougisse plus le tournesol dissous dans l'alcool, puis avec de l'eau distillée, enfin avec du chlorure de calcium fondu ; en dernier lieu on rectifie à point fixe.

PROPRIÉTÉS

L'éther benzoïque est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,0657 à 0° ; 1,0539 à 10°5 ; 1,0502 à 16°. Son indice de réfraction = 1,515. Il bout à 213°. Sa densité de vapeur est de 5,51 = 4 vol. (théorie = 5,20). (Troost.)

Le chlore à la température de 60°-70° (Malaguti), le brome à la température de 170° (Naumann) l'attaquent, mais sans donner d'éthers chlorés; il se forme plusieurs composés chlorés ou bromés dérivés tant de l'alcool que de l'acide, par suite de la destruction de la molécule. L'acide bromhydrique le transforme à chaud en acide benzoïque et bromure d'éthyle. (Gal.) Un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique le change en nitrobenzoate d'éthyle. L'ammoniaque aqueuse ne l'attaque pas à la température ordinaire, mais seulement au-dessus de 100°, en tubes scellés, pour former de la benzamide.

Il forme avec le chlorure de titane Ti^2Cl^4 trois composés définis :

$$(Ti^2Cl^4)^2(C^4H^4)C^{14}H^6O^4 — Ti^2Cl^4(C^4H^4)C^{14}H^6O^4 — Ti^2Cl^4[(C^4H^4)C^{14}H^6O^4]^2.$$

Le deuxième composé s'unit à l'éther acétique et donne un composé ayant pour formule $Ti^2Cl^4.(C^4H^4)C^{14}H^6O^4.(C^4H^4)C^4H^4O^4$. Ces produits d'addition sont décomposables par l'eau. (Demarçay.)

ÉTHERS DES ACIDES BENZOIQUES SUBSTITUÉS

Les éthers correspondant à chacun des acides benzoïques substitués sont loin d'être tous connus. Voici ceux dont l'existence est certaine.

ÉTHERS ÉTHYLCHLOROBENZOIQUES

Éther orthochlorobenzoïque (*éther chlorosaliylique ou éther chlorobenzoïque de Gerhardt*) $(C^4H^4)C^{14}H^5ClO^4$.

Il se prépare en traitant par l'alcool absolu le produit de l'action de perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique. (Kékulé).

Il bout à 238°-242°.

Éther α dichlorobenzoïque $(C^4H^4)C^{14}H^4Cl^2O^4$.

On l'obtient en faisant réagir à 180° sur l'alcool absolu le chlorure de l'acide α dichlorobenzoïque $C^{14}H^3Cl^3O^2$.

Il bout à 262°-263°. (Beilstein et Kuhlberg.)

Éther β dichlorobenzoïque. On l'obtient en même temps que le précédent.

Il bout à 271°. Sa densité à 0° est de 1,2378. (Beilstein.)

Éther α trichlorobenzoïque $(C^4H^4)C^{14}H^3Cl^3O^4$ (*éther trichlorodracylique*).

On le prépare en éthérifiant la solution alcoolique de l'acide par un courant d'acide chlorhydrique.

Aiguilles fusibles à 85°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau. (Beilstein et Kuhlberg.)

Éther β trichlorobenzoïque. On l'obtient comme le précédent, dont il diffère par son point de fusion situé à 65°. (Salkowski.)

ÉTHERS ÉTHYLBROMOBENZOIQUES

Éther orthobromobenzoïque $(C^4H^4)C^{14}H^5BaO^4$. (*Éther bromosalique*).
On éthérifie la solution alcoolique de l'acide par un courant d'acide chlorhydrique. Il bout à 254-255°. (Maliakas Rhalis.)

Éther métaparadibromobenzique $(C^4H^4)C^{14}H^4Ba^2O^4$.
On fait réagir le sel d'argent de l'acide sur l'éther iodhydrique de l'alcool. Aiguilles fusibles à 38°,5,solubles dans l'alcool et l'éther.

ÉTHERS ÉTHYLIODOBENZOIQUES

On n'a pas encore préparé les éthers de l'acide iodobenzoïque.

ÉTHERS ÉTHYLNITROBENZOIQUES

Ces éthers se préparent en dissolvant l'acide dans l'alcool, l'éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique et appliquant à l'éther formé les méthodes habituelles de purification.

L'éther métanitrobenzoïque se produit aussi quand on nitre l'éther benzoïque en le dissolvant dans l'acide azotique fumant.

Éther orthonitrobenzoïque $(C^4H^4)C^{14}H^5(AzO^4)O^4$. Cristaux fusibles à 30°.

Éther métanitrobenzoïque. Aiguilles fusibles à 40°,5.

Éther paranitrobenzoïque (*éther éthyldracylique*). Cristaux fusibles à 57°.

Éther métamétadinitrobenzoïque $(C^4H^4)C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4$. Longues aiguilles brillantes, incolores, fusibles à 90°-91°. (Meyer et Stüber, List et Limpricht, Beilstein et Kurrbatow, Staedel.)

ÉTHERS ÉTHYLCHLORONITROBENZOIQUES

Éther orthochlorométanitrobenzoïque $(C^4H^4)C^{14}H^4(Cl)(AzO^4)O^4$. Cristaux fusibles à 28°-29°.

Éther parachlorométanitrabenzoïque (*éther chloronitrodracylique*). Cristaux fusibles à 59°-60°.

Ces deux éthers se préparent comme les éthers nitrobenzoïques. (Hübner et Schulze.)

ÉTHERS ÉTHYLBROMONITROBENZOIQUES

Ces éthers se préparent en éthérifiant l'acide dissous dans l'alcool par un courant d'acide chlorhydrique, ou en chauffant l'acide et l'alcool en tubes scellés à des températures comprises entre 120° et 180°.

Éther orthobromométanitrobenzoïque $(C^4H^4)C^{14}H^4(Br)(AzO^4)O^4$. Aiguilles solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 65°-66°. (Rhalis.)

Éther α métabromonitrobenzoïque. Prismes clinorhombiques, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 80°. (Hübner, Ohly et Philipp.)

Éther β métabromobrnitrobenzoïque. Prismes clinorhombiques, fusibles à 55°. (Hübner, Ohly et Philipp.)

Éther parabromonitrobenzoïque. Prismes clinorhombiques, fusibles à 74°. (Hübner, Ohly et Philipp, Hübner et Raweill.)

ÉTHERS ÉTHYLIODONITROBENZOIQUES

Éther α métaiodonitrobenzoïque $(C^4H^4)C^{14}H^4(I)(AzO^4)O^4$. Cristaux fusibles à 84°. Il se prépare comme les précédents.

ÉTHERS ÉTYLIQUES DES ACIDES AMIDOBENZOIQUES

Éther orthoamidobenzoïque $(C^4H^4)\,C^{14}H^5\,(AzH^2)\,O^4$. (*Amidobenzoate, benzamate, oxybenzamate d'éthyle.*)

On le prépare en réduisant à la température ordinaire l'éther orthobenzoïque par l'hydrogène que dégage un mélange de limaille de fer et d'acide acétique (Limpricht), ou à l'aide d'une douce chaleur par du sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique. (Cahours.) Le produit brut de la réaction est décanté; le liquide est dissous dans l'acide chlorhydrique, qui dissout l'éther amidobenzoïque et laisse l'éther nitrobenzoïque qui a échappé à la réaction. La solution acide est saturée par l'ammoniaque et l'éther amidobenzoïque, ainsi précipité, est lavé à grande eau et séché dans le vide au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. (Cahours.)

Ce corps est un liquide huileux, plus lourd que l'eau. Une solution aqueuse d'ammoniaque le transforme à la longue en amidobenzamide. Ce n'est pas à proprement parler un éther et sa description se retrouvera à propos des amides, en même temps que celle de ses dérivés. Il se dissout dans les acides et forme avec eux des sels parfaitement définis et bien cristallisés que l'on obtient très

simplement en évaporant lentement dans l'air sec la solution de ce corps dans l'acide correspondant, et que l'on purifie au besoin par cristallisation dans l'alcool.

Chlorhydrate : $(C^4H^4)C^{14}H^5(AzH^2)O^4.HCl$. Cristaux prismatiques peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'eau et l'alcool, décomposables à la distillation.

Azotate : $(C^4H^4)C^{14}H^5(AzH^2)O^4.AzO^5HO$. Prismes très minces, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, décomposables à la distillation.

Chloroplatinate : $(C^4H^4)C^{14}H^5(AzH^2)O^4.HCl.Pt^2Cl^4$. Aiguilles prismatiques de couleur orangée qu'on obtient en versant une solution concentrée de bichlorure de platine dans la solution du chlorhydrate. (Cahours.)

ÉTHER ÉTHYLTHIOBENZOIQUE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} : (C^4H^4)\ C^{14}H^6S^2O^2. \\ \text{At.} : C^2H^5.\ C^7H^5SO. \end{cases}$$

Syn. : *Thiobenzoate d'éthyle.*

Préparation. — Cet éther se prépare par double décomposition : soit entre l'iodure d'éthyle et le thiobenzoate d'argent, soit entre le chlorure de benzoïle et le mercaptide de plomb. (Tüttscheff.)

$$C^4H^5I + C^{14}H^5AgS^2O^2 = (C^4H^4)C^{14}H^6S^2O^2 + AgI$$
$$C^{14}H^5ClO^2 + (C^4H^4)HPbS^2 = (C^4H^4)C^{14}H^6S^2O^2 + PbCl.$$

On ne peut le préparer par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, car il se forme de l'hydrogène sulfuré et de l'éther benzoïque.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, possédant une odeur de mercaptan, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 243°. La potasse alcoolique le dédouble en benzoate de potassium et mercaptan. Oxydé par l'acide azotique, il donne de l'acide benzoïque, de l'acide nitrobenzoïque et de l'acide éthylsulfureux. (Engelhardt, Latschinoff et Malyscheff.)

ÉTHERS ÉTHYLIQUES DES ACIDES TOLUIQUES

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} : (C^4H^4)C^{16}H^8O^4. \\ \text{At.} : C^2H^5.C^8H^7O^2. \end{cases}$$

1. Éther orthotoluique. Liquide bouillant à 219°,5 sous la pression de 713 millièmes. (Ader et Rilliet.)

2. Éther métatoluique. Liquide bouillant à 224°,5-226°,5, sous la pression de 710 mm. (Ador et Rilliet.)

3. Éther paratoluique. Liquide bouillant à 228°, (Noad.)

4. Éther de l'acide phénylacétique (*α toluique*). Liquide bouillant à 226°. Densité à 16° = 1,086. (Hodgkinson.)

Éther métachlorotoluique $(C^4H^4)C^{16}H^7ClO^4$. Liquide bouillant à 260°-265°.

Éther métabromotoluique $(C^4H^4)C^{16}H^7BrO^4$. Liquide bouillant à 270°-275° et se solidifiant à — 5°.

Éther métanitrotoluique $(C^4H^4)C^{16}H^7[AzO^4]O^4$. Aiguilles fusibles à 55°.

Éther nitrophénylacétique (*para*) $(C^4H^4)C^{16}H^7[AzO^4]O^4$. Cristaux fusibles à 64°-66°. (Maxwell).

Éther dinitrophénylacétique $(C^4H^4)C^{16}H^6[AzO^4]^2O^4$. Longues aiguilles fusibles à 35°. (Gabriel et Meyer.)

Ces éthers se préparent en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique la solution alcoolique de l'acide correspondant.

ÉTHER ÉTHYLMÉSITYLÉNIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{18}H^{10}O^4$.
       { At. : $C^2H^5.C^9H^9O^2$.

C'est un liquide bouillant à 241° et se solidifiant vers 0°.

L'éther de l'acide nitromésitylénique cristallise en prismes courts, fusibles à 72°.

ÉTHER ÉTHYLHYDROCINNAMIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{18}H^{10}O^4$.
       { $C^2H^5.C^9H^9O^2$.

Syn. : *Éther homotoluique. Éther de l'acide β phénylpropionique.*

Cet éther prend naissance quand on chauffe du chlorure de benzyle avec le produit de l'action du sodium sur l'éther acétique.

On le prépare en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique la solution alcoolique de l'acide.

C'est un liquide bouillant à 247°-249° sous la pression de 760 millimètres. Densité à 0° = 1,0343.

Son dérivé bibromé ou *éther éthylique de l'acide β phénylbibromopropionique* $(C^4H^4)C^{18}H^8Br^2O^4$ prend naissance quand on traite par le brome l'éther éthylcinnamique dissous dans l'éther et bien refroidi.

Il constitue de gros cristaux monocliniques transparents, fusibles à 69°. (Anschütz et Kinnicutt.)

L'*éther nitrohydrocinnamique* (*para*) fond à 33°-34°, et l'*éther dinitrohydrocinnamique* à 32°.

ÉTHER ÉTHYLCUMINIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{20}H^{12}O^4$.
{ At. : $C^2H^5.C^{10}H^{11}O^2$.

C'est un liquide bouillant à 240°; il est plus léger que l'eau; son indice de réfraction est égal à 1.504. Le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique le transforme en amidocuminate d'éthyle : ce corps n'est pas un éther; il forme des combinaisons cristallisables avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique, sulfurique. (Cahours et Gerhardt.)

L'*éther éthyldinitrocuminique* $(C^4H^4)C^{20}H^{10}[AzO^4]^2O^4$ est en cristaux fusibles à 77°,5 (Kraut).

ÉTHER ÉTHYLCINNAMIQUE

Form. { Eq. : $(C^4H^4)C^{18}H^8O^4$.
{ At. : $C^2H^5.C^9H^7O^2$.

Syn. : *Cinnamate d'éthyle.*

PRÉPARATION

On le prépare exactement comme l'éther benzoïque en prenant pour acide auxiliaire l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. (Herzog.)

PROPRIÉTÉS

Liquide d'une odeur agréable, bouillant à 271°. (Anschütz et Kinnicutt.)
Densité à 0° = 1,0656. (Kopp.)

ÉTHERS DES ACIDES CINNAMIQUES SUBSTITUÉS

Ils sont moins connus que ceux des dérivés de l'acide benzoïque.

ÉTHERS NITROCINNAMIQUES

$(C^4H^4)C^{18}H^7(AzO^4)O^4$.

L'éther orthonitrocinnamique fond à 42°.

L'éther métanitrocinnamique est en grandes aiguilles blanches fusibles à 78°-79°. (R. Schiff).

L'éther paranitrocinnannique est peu soluble dans l'éther et l'alcool froids, plus soluble dans ces liquides bouillants. Il est en fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 138°.5.

Ces éthers se préparent en éthérifiant la solution alcoolique de l'acide par un courant d'acide chlorhydrique.

ÉTHER ÉTHYLTHIOCINNAMIQUE

Ce corps $(C^4H^4)C^{18}H^8S^2O^2$, analogue à l'éther thiobenzoïque, se prépare comme lui en faisant réagir le chlorure de cinnamyle sur le mercaptide de plomb.

Il est moins bien connu; il bout à 250°, mais en se décomposant partiellement. (Tüttscheff.)

ÉTHER ÉTHYLISOATROPIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{18}H^8O^4$.
At. : $C^2H^5.C^9H^7O^2$.

On le prépare en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique sa solution dans l'alcool.

Il forme de petits prismes fusibles à 180°-181°. (Fittig.)

L'éther atropique, son isomère, n'est pas connu.

ÉTHER ÉTHYLPHÉNYLPROPIOLIQUE

L'éther éthylphénylpropiolique mononitré $(C^4H^4)C^{18}H^5[AzO^4]O^4$ cristallise en gros prismes solubles dans l'éther, fusibles à 60°-61°.

L'éther amidophénylpropiolique cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 155°.

On les prépare comme l'éther éthylisoatropique. (Bœyer et Blœm.) Leur histoire se rattache à la synthèse de l'indigo. (Voir ce mot.)

ÉTHERS ÉTHYLIQUES DES ACIDES NAPHTOÏQUES

Form. { Éq.: $(C^4H^4)C^{22}H^8O^4$.
At.: $C^2H^5.C^{11}H^7O^2$.

L'éther α naphtoïque bout à 309°. (Hofmann.)

L'éther α nitronaphtoïque constitue des cristaux incolores fusibles à 63°

environ, très solubles dans l'alcool et l'éther ; on les prépare par double décomposition au moyen du sel d'argent et de l'iodure d'éthyle. (Ekstrand.)

L'éther β naphtoïque bout à 308°-309°. On le prépare au moyen du chlorure β naphtoïque et de l'alcool absolu en chauffant très légèrement. (Viette.)

L'éther β nitronaphtoïque existe sous deux variétés : l'une est fusible à 82°, l'autre à 107°. (Ekstrand). On les prépare comme l'éther de l'acide α nitronaphtoïque.

ÉTHER ÉTHYLFLUORÉNIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{28}H^{10}O^4$.
At. : $C^2H^5.C^{14}H^9O^2$.

Longs prismes fusibles à 53°,5; beaucoup plus solubles dans l'alcool chaud que froid. (Fittig et Lipmann.)

ÉTHER ÉTHYLHIPPURIQUE

Form. { Éq.: $C^4H^4(C^{18}H^9AzO^6)$.
At.: $C^2H^5.C^9H^8AzO^3$.

Préparation. — 1. On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution alcoolique d'acide hippurique chauffée dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux. On précipite l'éther formé par affusion d'eau; on le lave avec une solution de carbonate de soude et on l'agite avec de l'éther qui le dissout. L'éther l'abandonne par évaporation et le résidu semi-fluide ainsi obtenu finit à la longue par se prendre en cristaux. (Stenhouse.)

2. On peut aussi mettre à digérer du bromure d'éthyle avec un hippurate alcalin. On chasse l'excès de bromure d'éthyle par la chaleur, on sépare l'éther hippurique au moyen de l'éther et l'on purifie comme ci-dessus. (Conrad.)

Propriétés. — Il se présente sous forme d'aiguilles blanches, soyeuses, grasses au toucher, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Il fond à 44° d'après Stenhouse, à 60°,5 d'après Conrad. Il se décompose à la distillation.

ÉTHER ÉTHYLCYANIQUE

Form. { Éq.: $C^4H^4(C^2HAzO^2)$.
At.: $C^2H^5.CAzO$.

Syn.: *Isocyanate d'éthyle ou Cyanétholine de Cloëz.*

Il a été découvert par Cloëz.

PRÉPARATION

On l'obtient et on le purifie comme l'éther méthylcyanique. (Cloëz.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide incolore, de consistance huileuse, possédant à 15° une densité égale à 1,1271. Lorsqu'on le soumet à la distillation, une partie se volatilise en donnant de l'alcool et un liquide huileux qui, après lavage et dessiccation, redistille sans altération vers 195° et paraît être le véritable éther éthylcyanique; une autre partie reste comme résidu fixe et paraît être de l'acide trigénique, du moins quant à la composition chimique. (Cloëz.)

Il se transforme à la longue, comme presque tous les corps de cette série, en polymères, parmi lesquels on a isolé l'éther éthylcyanurique et l'éther diéthylamidocyanurique; ce dernier corps accompagne la cyanétholine dans sa formation. (Hoffmann et Olshausen.)

Traité par la potasse en solution aqueuse il régénère l'alcool et du cyanate de potasse, lequel se transforme rapidement en cyanurate; on obtient également du cyanurate de potasse à l'aide de l'ammoniaque aqueuse. Les acides chlorhydrique et bromhydrique gazeux s'y dissolvent et le transforment en éther chlorhydrique ou bromhydrique et en acide cyanurique. (Gal.)

ÉTHER ÉTHYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq.: $C^4H^4(C^2HAzS^2)$.
{ At.: $C^2H^5.CAzS$.

PRÉPARATION

On l'obtient comme l'éther méthylsulfocyanique soit en distillant le sulfocyanate de potasse avec le méthylsulfate de chaux (Cahours), soit en chauffant en tubes scellés à 100°-150° l'iodure d'éthyle avec un sulfocyanure alcalin ou métallique (sauf celui de mercure) en présence d'un peu d'alcool, et distillant ensuite. (Schlagdenhauffen). On peut modifier cette réaction en faisant passer un courant de chlorure d'éthyle dans du sulfocyanate de potasse et distiller; mais la formation est peu abondante même sous l'influence de la lumière solaire.

On n'a pas essayé la réaction de Cahours (V. *Éther méthylsulfocyanique*) entre le bromure de cyanogène et le sulfure de méthyle. La réaction de l'iodure, du bromure ou du chlorure de cyanogène sur l'éthylmercaptide de plomb ne s'applique pas non plus à cette préparation : l'iodure de cyanogène en particulier agit comme l'iode libre en formant de l'iodure de mercure, du bisulfure d'éthyle et du cyanogène. (L. Henry.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide mobile, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 141°-142° (Meyer), à 146° (Buff). Densité à 0° = 1,033, à 19° = 1,0126.

Soumis à l'électrolyse il donne du soufre et des acides sulfureux, sulfurique et cyanhydrique. (Schlagdenhauffen.)

L'acide azotique ou un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique l'oxydent violemment en donnant de l'acide éthylsulfonique ou acide éthylsulfureux isomérique. (Muspratt.) Le sodium le décompose entièrement en cyanure de sodium et bisulfure d'éthyle. (Hoffmann.) La potasse aqueuse à 100° le transforme en bisulfure d'éthyle, cyanure et cyanate de potassium (Brüning); la potasse alcoolique agit autrement et fournit de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et pas de sulfocyanate de potassium; le sulfure de potassium alcoolique donne de l'éther sulfhydrique et du sulfocyanate de potassium. (Löwig.)

Chauffé à 105° avec l'iodure d'éthyle, il engendre de l'iodure de triméthylsulfine. (Cahours.) Chauffé à 100° avec la triéthylphosphine il donne naissance à différents corps parmi lesquels on a pu isoler un sel de tétréhylphosphonium et du sulfure de triéthylphosphine $P(C^4H^5)^3S^2$. (Hoffmann.)

L'iodure de phosphore en présence de l'eau réagit sur lui en donnant naissance à du mercaptan, du dithiocarbonate d'éthyle, de l'iodure d'ammonium, de l'iodure de triéthylsulfine et du gaz carbonique. (Glutz.)

Il s'unit directement à l'hydrogène sulfuré pour former du dithiocarbonate d'éthyle. (Jeanjan.) (Voir : *Encyclopédie chimique.* Amides.)

Il fixe, par addition directe, les acides bromhydrique et iodhydrique secs; il en résulte une combinaison incolore, cristallisée, soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, que l'eau dédouble immédiatement et qui a pour formule $C^4H^4(C^2HAzS^2),2HBr$ ou $C^4H^4(C^2HAzS^2),2HI$; la seconde de ces combinaisons est peu stable. (Henry.)

ÉTHER ÉTHYLOXALIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^4H^2O^8$.
At. : $C^2H^5.C^2HO^4$.

Syn. : *Acide éthyloxalique. Acide oxalovinique.*
Il a été découvert par Mitscherlich.

FORMATION

1. Il se forme en même temps que l'éther neutre lorsqu'on chauffe l'alcool en présence d'acide oxalique, mais on ne peut l'isoler car il se décompose facilement sous l'influence de la chaleur. (Cahours et Demarçay.)

2. C'est un des produits de la réaction du nitrite de potassium sur l'éther monochloracétique. (Steiner.)

PRÉPARATION

1. On sature l'éther oxalique neutre par une solution alcoolique de potasse en quantité juste suffisante pour saturer la moitié de l'acide contenu dans l'éther, c'est-à-dire 1 équivalent de potasse pour 1 équivalent d'éther neutre. Il se fait de l'éthyloxalate de potasse qui, peu soluble dans l'alcool fort, se dépose en petites écailles cristallines. On redissout ce précipité dans l'alcool faible et on précipite exactement la potasse par de l'acide sulfurique ou hydrofluosilicique. Le liquide séparé du dépôt renferme l'acide éthyloxalique; pour purifier celui-ci, on le transforme en éthyloxalate de baryum au moyen du carbonate de baryum, et l'éthyloxalate à son tour, est décomposé par une quantité calculée d'acide sulfurique. La solution est évaporée dans le vide au-dessus de vases renfermant des substances avides d'eau. (Mitscherlich.)

2. On chauffe pendant un certain temps, au réfrigérant ascendant, un mélange fait en proportions équivalentes d'acide oxalique bien exempt d'eau et d'alcool absolu; on laisse refroidir et on distille sous pression réduite la partie du mélange qui est restée liquide, en ne recueillant que ce qui passe au dessous de 140°. On rectifie dans le vide le produit distillé. (Anschütz.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide très instable que l'eau ou la moindre élévation de température décomposent en acide oxalique et alcool. Il bout à 117° sous la pression de 15 millimètres. (Anschütz.)

Traité par le zinc éthyle il fournit, comme l'éther neutre, du diéthylglycolate d'éthyle (éthylleucate ou diéthyloxalate d'éthyle de Frankland et Duppa); seulement il faut employer 2 molécules de zinc-éthyle pour 1 molécule d'acide éthyloxalique. (Henry.)

Le sel de potassium de l'acide éthyloxalique est en écailles cristallines altérables dès 100°; les autres sels n'ont pas été préparés.

L'éthyloxalate de potasse traité par l'oxychlorure de phosphore, à froid d'abord, puis à chaud pour compléter la réaction, donne naissance au chlorure éthyloxalique $C^8H^5ClO^6$: composé liquide, possédant une densité de 1,2960, et bouillant à 140°; l'alcool le transforme en éther oxalique neutre, l'ammoniaque en oxamate d'éthyle, l'urée en oxalurate d'éthyle, l'aniline en phényloxamate d'éthyle. (Henry.)

Acide chloroxalovinique. $(C^4Cl^4)(C^4HClO^8)$.

On la prépare à l'aide de ses sels.

En traitant par la potasse l'acide chloroxalovinique anhydre (?) ou chloroxéthide de Malaguti $C^{16}Cl^{10}O^{14} = 2\,C^4Cl^4(C^4HClO^8) - H^2O^2 = C^{16}Cl^{10}O^{14}$, on obtient le chloroxalovinate de potasse. En traitant par l'ammoniaque l'oxamate perchloroéthylique on obtient le chloroxalovinate d'ammoniaque, et en évaporant

celui-ci avec du carbonate de soude, il se fait du chloroxalovinate de soude qu'on enlève au moyen de l'alcool absolu.

En traitant l'un ou l'autre de ces sels par la quantité théorique d'acide sulfurique, évaporant dans le vide et reprenant par l'alcool absolu pour éliminer le sulfate alcalin, on obtient par évaporation de la solution alcoolique un corps cristallisé en petites aiguilles incolores, solubles en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther, et auxquelles Malaguti assigne pour composition $C^4Cl^4(C^4HClO^8) + HO$. (?) C'est un corps très altérable et très instable. (Malaguti.)

ÉTHER ÉTHYLOXALIQUE NEUTRE

Form. { Ét. : $(C^4H^4)^2C^4H^2O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^2O^4$.

Il a été découvert par Bergmann, étudié par Thénard et analysé par Dumas et Boullay, qui ont fixé sa constitution.

FORMATION

1. Il se forme toutes les fois qu'on chauffe l'alcool avec l'acide oxalique ou un oxalate acide, de même que par le contact prolongé de l'acide oxalique avec l'alcool à la température de 40°-50°. (Liebig.)

2. On le rencontre par les produits qui résultent de l'oxydation de l'alcool sous l'influence d'agents énergiques susceptibles de produire de l'acide oxalique. (Schmidt.)

PRÉPARATION

1. On dessèche dans une cornue tubulée chauffée à 180° au moyen d'un bain d'huile de l'acide oxalique cristallisé; quand l'acide est complètement privé d'eau, il commence à dégager des fumées blanches; à ce moment on change de récipient et on fait tomber sur lui goutte à goutte, au moyen d'un tube à robinet, de l'alcool absolu; l'éther formé distille au fur et à mesure de sa production; on emploie parties égales d'acide oxalique cristallisé et d'alcool absolu. Le produit distillé est additionné de 4 à 5 fois son volume d'eau; l'éther qui se sépare est lavé avec une solution alcaline étendue, desséché rapidement sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifié sur de l'oxyde de plomb pulvérisé.

On le prépare encore par beaucoup d'autres procédés, dont voici les principaux.

2. On distille ensemble 5 parties parties d'alcool absolu et 4 parties d'acide oxalique préalablement desséché; on cohobe plusieurs fois, et, quand la distillation s'effectue à partir de 130° on change de récipient et l'on distille presque à siccité. Le produit distillé est additionné d'eau pour séparer l'éther, qui est purifié comme précédemment.

Ce procédé, quoique plus simple, a l'inconvénient de fournir simultanément des éthers formique et carbonique. (Löwig.)

3. On distille rapidement un mélange formé de : oxalate acide de potasse 4 parties, alcool à 90° 4 parties, acide sulfurique concentré 5 parties; dès que le liquide qui passe se trouble par addition d'eau on change de récipient; on précipite, par affusion d'eau dans le produit distillé, l'éther qu'on purifie comme précédemment. (Ettling.)

4. On dissout 1 partie d'acide oxalique parfaitement anhydre dans 2 parties d'alcool absolu; on sature cette dissolution par un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec: après quelques heures de contact, on précipite l'éther formé par addition d'eau, et on le purifie comme on l'a déjà vu plus haut. (Kékulé.)

PROPRIÉTÉS

L'éther oxalique est un liquide incolore, oléagineux, très peu soluble dans l'eau. Densité à l'état liquide = 1,9029 à 7°,5 (Dumas et Boullay) = 1,0824 à 15°. (Mendelejef.) Densité de vapeur = 5,087 = 4 volumes.

Il bout à	186°,1 (corr)	sous la pression de	760mm (Kopp).
—	121°,2	—	98mm (Kahlbaum).
—	116°,5	—	63 —
—	113°,1	—	49,5 —
—	97°	—	20,5 —
—	85°	—	11 —

L'eau le décompose à la longue en alcool et acide oxalique; ce dédoublement est plus rapide qu'avec d'autres éthers, l'insolubilité de l'acide oxalique l'éliminant du champ de la réaction au fur et à mesure qu'il se forme. La potasse alcoolique en excès le saponifie très rapidement; si l'on n'emploie que la moitié de la quantité théorique, on obtient l'éthyloxalate de potassium (V. plus haut). L'ammoniaque aqueuse forme avec lui de l'oxamide; l'ammoniaque alcoolique ou le gaz ammoniac sec donne naissance à l'éther oxamique ou oxaméthane[1].

L'éther oxalique se comporte différemment vis-à-vis des amines suivant qu'elles sont primaires, secondaires ou tertiaires, et pour celles de même ordre, suivant l'isomère dont elles dérivent.

Hoffmann a appliqué cette propriété à la séparation des bases qui prennent simultanément naissance dans la réaction de l'ammoniaque sur les éthers iodhydriques. Ainsi, par exemple, il se forme : avec l'éthylamine de l'éthyloxamide, corps fixe, cristallisé, insoluble dans l'eau, transformable par la potasse en oxalate et éthylamine; avec la diéthylamine du diéthyloxamate d'éthyle, corps soluble dans l'eau, volatil à 260° et décomposable par la potasse en alcool, acide oxalique et diéthylamine; la triéthylamine ne réagit pas; l'oxyde de tétréthylammonium est préalablement séparé par suite de sa fixité (Hoffmann). Des réactions analogues se produisent avec les méthylamines et les amylamines. On fait réagir toutes ces bases en dissolution dans l'eau.

1. L'éther éthyloxamique ou oxaméthane sera traité à l'article *Amides, Acides amidés* de même que ses homologues.

La butylamine de l'alcool butylique secondaire donne de la butyloxamide; l'isobutylamine ne réagit pas (Reymann).

Les résultats sont différents suivant que ces bases agissent à l'état gazeux, ou en solution dans l'alcool, ou à des températures plus ou moins élevées : la méthylamine gazeuse forme avec l'éther oxalique du méthyloxamate d'éthyle (Wallach et West); l'éthylène-diamine dissoute dans l'alcool fournit un mélange d'éthylène-oxamide et d'éthylène-oxamate d'éthyle (W. Hoffmann); la naphtylamine à 100° donne du naphtyloxamate de naphtylamine. (Aguiar.)

L'éther oxalique, traité par le sodium ou chauffé à 80° avec l'alcoolate de sodium, donne naissance à l'éther carbonique accompagné d'alcool, d'éther éthylique et d'oxyde de carbone (Ettling). Les différentes théories destinées à rendre compte de cette réaction ont été exposées à propos de l'éther éthylcarbonique. (Löwig, Weidemann, Armstrong, Geuther, Cranson et Dittmar.)

Lorsqu'on traite l'éther oxalique dissous dans l'alcool par l'amalgame de sodium, il se produit plusieurs réactions simultanées, lesquelles donnent lieu à des produits fort complexes. On a signalé dans cet ensemble de réactions : de l'acide désoxalique à l'état d'éther triéthylique (Brunner), de l'acide glycolique (Eghis) et de l'acide tartrique ou racémique (Debus), à l'état d'éthers éthyliques, accompagnés d'autres produits peu étudiés, mais non de sucre fermentescible ni d'acide glycolinique comme l'avaient supposé Löwig et Friedelander. Voici comment on peut expliquer la production de ces différents corps. Il se forme d'abord de l'acide glyoxylique par hydrogénation de l'acide oxalique :

$$\underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + H^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^2O^6}_{\text{Acide glyoxylique.}}$$

cet acide glyoxylique, dont la nature aldéhydique a été établie par Debus, se polymérise en fixant H^2O^2 et donne de l'acide désoxalique, et par suite son éther :

$$\underbrace{5\,C^4H^2O^6}_{\text{Acide glyoxylique.}} + H^2O^2 = \underbrace{2C^{10}O^6O^{16}}_{\text{Acide désoxalique.}}$$

D'un autre côté, l'acide ou, ce qui revient au même, l'éther glyoxylique, soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, suivant que cet hydrogène se fixe sur 1 ou sur 2 molécules d'éther glyoxylique, donne naissance à de l'éther glycolique ou à de l'éther tartrique :

$$\underbrace{(C^4H^4)C^4H^2O^6}_{\text{Éther glyoxylique.}} + H^2 = \underbrace{(C^4H^4)C^4H^4O^6}_{\text{Éther glycolique.}}$$

$$\underbrace{2[(C^4H^4)C^4H^2O^6]}_{\text{Éther glyoxylique.}} + H^2 = \underbrace{(C^4H^4)^2(C^8H^6O^{12})}_{\text{Éther tartrique (ou racémique).}}$$

Le chlorure stannique forme avec l'èther oxalique une combinaison cristallisée ayant pour formule $(C^4H^4)^2C^4H^2O^8 + SnCl^2$ (Lœvig); le chlorure de titane forme les deux composés suivants : $(C^4H^4)^2C^4H^2O^8 + Ti^2Cl^4$ et

$(C^4H^4)^2C^4H^2O^8 + 2Ti^2Cl^4$. (Demarçay.) Ces combinaisons se dédoublent en présence de l'eau.

Dérivé chloré.

(*Éther chlorooxalique. Oxalate perchloroéthylique.*)

On fait passer un courant de chlore pur et sec dans de l'éther oxalique chauffé à 100° et exposé aux rayons solaires; les cristaux qui se séparent sont soumis à une série d'opérations semblables jusqu'à ce que le chlore n'ait plus d'action. Finalement on obtient une masse cristalline qu'on lave à l'éther méthylique jusqu'à ce que ce véhicule ne se charge plus d'acide. Ce corps a pour formule $C^{12}Cl^{10}O^8 = (C^4Cl^4)^2C^4Cl^2O^8$. Il est très instable. Il fond à 144° mais en se décomposant (?) Les alcools employés habituellement comme dissolvants, l'acétone, l'essence de térébenthine, l'éther ordinaire, le décomposent rapidement en donnant des produits fort divers; l'éther méthylacétique est presque sans action sur lui. Ses produits de dédoublement sont aussi forts peu nets. La potasse le transforme en carbonate, oxalate, trichloracétate et chlorure de potassium. Le gaz ammoniacal sec donne de l'oxamate d'éthyle pentachloré, et probablement de la trichloracétamide :

$$\underbrace{C^{12}Cl^8O^{10}}_{\text{Éther oxalique perchloré.}} = 4AzH^3 = \underbrace{C^8H^2Cl^5AzO^6}_{\text{Oxamate d'éthyle pentachloré,}} + \underbrace{C^4H^2Cl^3AzO^2}_{\text{Trichloracétamide.}} + 2AzH^4Cl$$

L'oxamate d'éthyle pentachloré laissé en contact avec l'ammoniaque aqueuse finit par donner du chloroxalovinate d'ammoniaque (V. *Acide éthyloxalique*) qui sert à préparer l'acide chloroxalovinique

$$\underbrace{C^8H^2Cl^5AzO^6}_{\text{Oxamate d'éthyle pentachloré.}} - H^2O^2 = \underbrace{(C^4Cl^4)C^4(AzH^4)ClO^8}_{\text{Chloroxalovinate d'ammoniaque.}}$$

(Malaguti.)

Dérivés obtenus sous l'influence des radicaux alcooliques.

Lorsqu'on traite l'éther oxalique par du zinc-méthyle, du zinc-éthyle, du zinc-amyle, etc., ou mieux par les iodures de méthyle, d'éthyle, d'amyle, etc. en présence d'amalgame de zinc, de façon à faire réagir le composé organométallique à l'état naissant, et qu'on additionne d'eau le produit brut de la réaction, il se forme des éthers d'acides alcools appartenant à la série des acides glycolique, oxybutyrique, oxyvalérique, oxycaproïque, etc.

La réaction qui leur donne naissance s'effectue d'une manière identique; elle a lieu en deux phases. Soit par exemple le zinc-éthyle, il se forme d'abord de l'éther zinc-éthyl-diéthoxalique et de l'éthyléthylate de zinc :

$$\underbrace{(C^4H^4)^2C^4H^2O^8}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{4C^4H^5Zn}_{\text{Zinc-éthyle.}} = \underbrace{C^{12}H^{10}(C^4H^5Zn)^2O^6}_{\text{Éther zinc-éthyl-diéthoxalique.}} + \underbrace{C^4H^5Zn.C^4H^5ZnO^2}_{\text{Éthyléthylate de zinc.}}$$

ensuite l'éther zinc-éthyl-diéthoxalique soumis l'influence de l'eau se dédouble en éther diéthoxalique, hydrure d'éthyle et hydrate de zinc :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}(C^4H^5Zn)^2O^6}_{\text{Éther zinc-éthyl-diéthoxalique.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{(C^4H^4)C^{12}H^{12}O^6}_{\text{Éther diéthoxalique.}} + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{ZnO.HO}_{\text{Hydrate de zinc.}}$$

(Franckland et Duppa.)

C'est ainsi que l'on obtient : avec le zinc-méthyle, l'acide diméthoxalique ou oxyisobutyrique; avec le zinc-éthyle, l'acide diéthoxalique isomérique avec les acides leucique et oxycaproïque; avec un mélange de zinc-méthyle et de zinc éthyle l'acide éthométhoxalique isomèriqneavec l'acide oxyisovalérique (Franckland et Duppa); avec le zinc-allyle l'acide diallyloxalique. (Saytzeff.)

Les acides s'obtiennent dans cette réaction à l'état d'éthers éthyliques; ils représentent de l'éther oxalique dont 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par deux radicaux d'alcools identiques ou différents. Quelques-uns sont identiques mais la plupart ne sont qu'isomériques avec les corps de même composition déjà connus.

ÉTHER ÉTHYLMÉTHYLOXALIQUE

Form. { Éq.: $(C^4H^4)(C^2H^2)C^4H^2O^8$.
At. : $C^2H^5.CH^3.C^2O^4$.

Syn. : *Oxalate éthylométhylique.*

PRÉPARATION

On distille à une douce chaleur un mélange fait à parties égales de méthylsulfate et d'éthyloxalate de potassium. (Chancel.)

PROPRIÉTÉS

Liquide incolore, distillant sans altération entre 160° et 170°.

Densité à l'état liquide = 1.1227 à 0°; densité de vapeur = 4,672 (théorie = 4,551). L'eau bouillante, les alcalis le dédoublent en acide oxalique et en alcools méthylique et éthylique; l'ammoniaque donne de l'oxamide en régénérant les deux alcools. (Chancel.)

ÉTHER ÉTHYLMALONIQUE

Form. { Éq.: $(C^4H^4)^2C^6H^4O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^3H^2O^4$.

Syn. : *Malonate d'éthyle.*

PREPARATION

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans 400 parties d'alcool

absolu tenant en suspension 100 parties de malonate de calcium desséché à 120°-150°; ou bien on fait bouillir dans un appareil à reflux les mêmes proportions d'alcool et de malonate de calcium en présence de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour décomposer le sel de chaux. Le liquide séparé du dépôt de chlorure ou de sulfate de calcium est distillé au bain-marie pour chasser l'alcool, et le produit de la distillation additionné d'eau pour précipiter l'éther malonique. (Conrad et Bischoff.)

PROPRIÉTÉS

L'éther éthylmalonique est un liquide incolore, bouillant à 195°. Chauffé avec de l'eau en vase clos à 150° il se décompose en éther acétique, acide carbonique et alcool. (Hjelt.)

Mis en solution alcoolique et traité par une quantité de potasse égale à la moitié de celle qui serait nécessaire pour produire une saponification complète, il donne, par évaporation de l'alcool, le sel de l'acide éthylmalonique $(C^4H^4)C^6H^3KO^8$, cristallisé en grosses aiguilles aplaties que l'eau à 70°-80° décompose complètement (Freund, Hoff).

Le chlore attaque facilement l'éther malonique. L'unique produit de la réaction est l'éther malonique monochloré $(C^4H^4)^2C^6H^3ClO^8$: liquide incolore, bouillant sans décomposition à 221°-222°. Saponifié par la potasse, il donne de l'acide tartronique fusible à 182°, lequel se transforme bientôt, par perte d'acide carbonique, en acide glycolique. (Conrad et Bischoff.)

Dérivés de l'éther éthylmalonique obtenus sous l'influence du sodium et des radicaux d'alcools.

L'éther éthylmalonique est attaqué par le sodium avec dégagement d'hydrogène et substitution du sodium à l'hydrogène. Le sodium à son tour, sous l'influence des iodures alcooliques, peut être remplacé par des radicaux organiques; c'est là une source de synthèses aussi féconde que l'éther acétylacétique. Il convient d'opérer l'attaque par le sodium en présence d'alcool qui dissout le dépôt formé sur les fragments de ce métal, et de chauffer vers 100° pour terminer la réaction; par refroidissement il se dépose un dérivé sodé ayant pour formule $(C^4H^4)^2C^6H^3NaO^8$. Celui-ci étant disssous dans l'alcool et additionné d'un iodure alcoolique, d'iodure d'éthyle par exemple, donne naissance à de l'iodure de sodium et à l'éther de l'acide monoéthylmalonique.

$$\underbrace{(C^4H^4)C^6H^3NaO^8}_{\text{Éther éthylmalonique sodé.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2C^6H^3[C^4H^5]O^8}_{\text{Éther éthylique de l'acide éthylmalonique.}} + \underbrace{NaI}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

En répétant sur cet éther l'action successive du sodium et de l'iodure d'éthyle, on obtient un nouveau dérivé sodé $(C^4H^4)^2C^6H^2Na[C^4H^5]O^8$, puis un dérivé diéthylé $(C^4H^4)^2C^6H^2[C^4H^5][C^4H^5]O^8$, qui est l'éther de l'acide diéthylmalonique $C^6H^2[C^4H^5]^2O^8$.

On peut donc remplacer dans l'éther malonique 2 atomes d'hydrogène par 1 ou 2 radicaux d'alcools ; ces radicaux peuvent être identiques ou différents. On obtient par la saponification de ces éthers les acides correspondants. Voici la liste des éthers éthyliques ainsi formés, dont l'étude est due à Conrad et Bischoff.

Éther monométhylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^3[C^2H^3]O^8$ (ou isosuccinique).

Cet éther bout à 196°,5. Densité à 22° = 1,021. L'acide qui en dérive est isomérique avec l'acide succinique et identique avec l'acide isosuccinique décrit par Wichelhaus et Richter.

Éther monoéthylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^3[C^4H^5]O^8$.

Éther diéthylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^2[C^4H^5]^2O^8$.

Liquide bouillant à 123°. Saponifié par la potasse, il donne l'acide diéthylmalonique fusible à 112°, et isomérique avec l'acide pimélique.

Éther éthylméthylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^2[C^2H^3][C^4H^5]O^8$.

Liquide bouillant à 207°-208°. Densité à 15° = 0,994. L'acide est en prismes fusible à 118°.

Éther isopropylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^3[C^6H^7]O^8$.

Liquide incolore, bouillant à 213-214°. Densité à 20° = 0,997. L'acide est en primes fusibles à 83°.

Éther dioctylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^2[C^{16}H^{17}]^2O^8$ (dérivé de l'iodure d'octyle bouillant à 221°). Huile incolore bouillant à 338°. Densité à 18° = 0,896. L'acide correspondant est insoluble dans l'eau et fusible à 75°.

Éther allylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^3[C^6H^5]O^8$.

Éther bouillant à 220°. Densité à 16° = 1,018.

Éther diallylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^2[C^6H^5]^2O^8$.

Ce corps bout à 239°-240°. Sa densité est de 0,996 ; l'acide qui en dérive est en prismes fusibles à 133°.

Éther monobenzylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^3[C^{14}H^7]O^8$.

Liquide bouillant à 203°. L'acide correspondant est soluble dans l'eau et fusible à 117° ; à 180° en présence de l'eau, il se transforme en acide hydrocinnamique ou phénylpropionique.

Éther benzylméthylmalonique $(C^4H^4)^2C^6H^2[C^2H^3][C^{14}H^7]O^8$: liquide bouillant à 300°. Densité 1,064. On l'obtient par l'action du méthylmalonate d'éthyle sodé sur le chlorure de benzyle. L'acide correspondant fond à 135°.

Éther éthényltricarbonique $(C^4H^4)^2C^6H^2[C^4H^4]^2O^8$ (c'est du moins le nom que

donne l'auteur) : huile bouillant à 275°-280°, obtenue au moyen de l'éther chloracétique. L'acide correspondant fond à 159°; il est identique avec celui précédemment obtenu par Orlowski en partant de l'éther monobromosuccinique.

Lorsqu'on traite l'éther malonique sodé dissous dans l'alcool, ou simplement le produit brut de la réaction du sodium sur l'éther malonique, par l'acide azoteux, on obtient des produits analogues à ceux qui résultent de l'action des iodures alcooliques; le radical AzO^2 prend la place du sodium ou de l'hydrogène primitif. C'est ainsi qu'on a obtenu :

L'éther nitrosomalonique $(C^4H^4)^2C^6H^3(AzO^2)O^8$. On le précipite par l'eau de la solution alcoolique où il a pris naissance. Ce corps se décompose à la distillation; sa densité est de 1,149 à 15°. Traité par l'éthylate de sodium, puis par les dérivés halogénés, il peut donner toute une série de produits substitués. (Conrad. — Conrad et Bischoff.)

ÉTHER ÉTHYLSUCCINIQUE ACIDE

Form. { Éq.: $(C^4H^4)C^8H^6O^8$.
{ At.: $C^2H^5.C^4H^5O^4$.

Syn. : *Acide éthylsuccinique, succinovinique.*

PRÉPARATION

1. On mélange 1 équivalent d'éther succinique neutre avec une quantité d'eau de baryte renfermant 1 équivalent de base. On évapore le mélange à siccité au bain-marie; on reprend le résidu sec par l'éther.

2. On fait bouillir de l'anhydride succinique avec de l'alcool absolu; on reprend par l'eau, qui laisse l'éther succinique non dissous; on sature la liqueur par la baryte, on enlève l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, et l'on évapore le liquide filtré à siccité. On reprend le résidu par l'alcool absolu, qui ne dissout que l'éthylsuccinate de baryte et laisse le succinate. On concentre la solution au bain-marie, et l'éthylsuccinate de baryte qui cristallise est décomposé par une quantité calculée d'acide sulfurique étendu. La solution d'acide éthylsuccinique est concentrée dans le vide. (Heintz.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide sirupeux, incolore, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, volatil sans décomposition. Il forme des sels qui ont pour formule générale $(C^4H^4)C^8H^5MO^8$. Ceux de potassium, de sodium, de baryum, de cuivre, de zinc, ont été obtenus cristallisés : les deux premiers sont solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther, déliquescents ; ils précipitent

l'azotate d'argent en blanc. Les sels de calcium, de magnésium, de manganèse, d'argent sont amorphes. Ils se préparent comme celui de baryum, ou par double décomposition.

ÉTHER ÉTHYLSUCCINIQUE

Form. { Éq.: $(C^4H^4)^2C^8H^6O^8$. At.: $(C^2H^5)^2C^4H^4O^4$.

Syn. : *Succinate d'éthyle*.

PRÉPARATION

1. On fait bouillir dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux 10 p. d'acide succinique, 20 p. d'alcool à 95 pour cent, 5 p. d'acide chlorhydrique concentré (d'Arcet); ou bien 20 p. d'acide succinique, 8 p. d'alcool à 95 pour cent, 1 p. d'acide sulfurique (Eghis). On chasse l'alcool par distillation au bain-marie; on précipite l'éther formé par affusion d'eau; on le lave avec une solution alcaline faible; on le déshydrate sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie sur une petite quantité d'oxyde de plomb.

2. On dissout à chaud 1 p. d'acide succinique dans 5 p. d'alcool absolu; on sature cette dissolution d'acide chlorhydrique sec; on en chasse l'excès d'alcool par distillation, on précipite dans le résidu l'éther par l'eau; on le purifie comme ci-dessus. (Fehling.)

3. On fait tomber goutte à goutte de l'alcool sur de l'acide succinique chauffé dans une cornue à 200° environ. On sépare l'éther du produit distillé et on le purifie comme il a été indiqué dans les méthodes précédentes. (Gaulthier de Claubry.)

PROPRIÉTÉS

L'éther succinique est un liquide bouillant à 217° sous la pression de 748 millimètres. Densité à 0° = 1,0718, à 25°,5 = 1,0475; densité de vapeur = 6,22. Son volume entre 17°,4 et 174° s'accroît sous l'influence de la température en prenant les valeurs indiquées par la formule suivante :

$$Vt = 1 + 0,0010088\,t + 0,00000033282\,t^2 + 0,0000000051701\,t^3.$$

(Kopp.)

Saturé d'acide chlorhydrique, puis chauffé à 100°, il se transforme en bromure d'éthyle et acide succinique. (Gal.) Chauffé en tubes scellés avec du chlorure benzoïque à 250°, il donne naissance au bout de quelques heures aux éthers benzoïque et chlorhydrique et à de l'anhydride succinique. (Kraut.) Il forme avec le chlorure de titane deux composés :

$$[(C^4H^4)^2C^8H^6O^8][Ti^2Cl^4]^2 \text{ et } [(C^4H^4)^2(C^8H^6O^8][Ti^2Cl^4].$$

(Demarçay.)

Le potassium réagit sur l'éther succinique mais d'une façon moins nette

que sur ses homologues inférieurs, ou du moins les produits de cette réaction ne sont que peu connus et leur étude est à reprendre. (Fehling.)

En répétant sur l'éther succinique les expériences de Franckland et Duppa sur l'éther oxalique (action du zinc-éthyle, du zinc-méthyle, etc., ou d'un mélange de zinc amalgamé et d'iodure d'éthyle ou de méthyle, etc.), on obtient un dégagement de gaz inflammable (diéthyle) et un résidu solide dont on extrait par l'éther un composé qui est peut-être un éther zinc-éthylsuccinique; mais on ne connaît pas sa constitution et il ne peut servir à préparer aucun dérivé. (Claus.) Cette étude mérite d'être reprise.

Dérivés chlorés. — Lorsqu'on sature de chlore l'éther succinique et qu'on expose à la radiation solaire, dans une atmosphère de chlore, l'éther ayant subi un commencement de chloruration, on obtient un dérivé chloré auquel Cahours assignait 13 équivalents de chlore, mais que Malaguti ainsi que Laurent et Gerhardt ont montré être un dérivé perchloré $(C^4Cl^4)^2C^8Cl^6O^8$. Ce dérivé, cristallisé dans l'éther anhydre bouillant, se présente sous forme d'aiguilles d'un blanc de neige fusibles à 115°-120°. L'alcool chaud le décompose complètement en éthers chlorhydrique, carbonique, chloracétique et trichloroacrylique (chlorosuccinique de Malaguti). La potasse le décompose en formiate, carbonate, chlorure et trichloroacrylate de potassium.

L'ammoniaque aqueuse, le gaz ammoniac sec, donnent des produits fort divers, entre autres des amides chlorés. (Cahours, Laurent et Gerhardt, Malaguti.)

2. *Dérivés bromés.* Traité par le brome un mélange d'*éthers monéthylsuccinique* et *diéthylsuccinique bibromés.* Le premier $(C^4H^4)C^8H^4Br^2O^8$ cristallise en prismes fusibles à 275°; le second $(C^4H^4)^2C^8H^4Br^2O^8$ en aiguilles rhomboïdales fusibles à 55°. (Kékulé.)

ÉTHER ÉTHYLISOSUCCINIQUE

C'est l'éther de l'acide monométhylmalonique (V. *Éther malonique, dérivés obtenus sous l'influence des radicaux d'alcools*).

ÉTHER ÉTHYLPYROTARTRIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^{10}H^8O$
{ At. : $(C^2H^5)^2C^5H^6O^4$.

On ajoute avec précaution de l'acide sulfurique concentré à un mélange à volumes égaux d'acide pyrotartrique et d'alcool ; lorsque le liquide est bien refroidi on le verse dans l'eau et on épuise le mélange par l'éther, qui, par évaporation laisse l'éther pyrotartrique.

C'est un liquide peu soluble dans l'eau froide; il se décompose à la distillation. (Böttinger.) Malaguti donne 218° comme point d'ébullition de cet éther,

mais le procédé qu'il employait pour le préparer laisse des doutes sur son identité.

ÉTHER ÉTHYLGLUTARIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^{10}H^8O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^5H^6O^4$.

Syn. : *Éther éthylpyrotartrique normal.*

On fait réagir sur l'éther β-iodo-propionique le dirivé sodé de l'éther acéto-acétique.

C'est un liquide bouillant à 271°-272°. Densité à 14° = 1,0505. (Wislicenus et Limpach.) D'après Reboul, il bout à 236°,5-237° (corr.). Sa densité à 21° est égale à 1,025.

Acide éthylamidoglutartrique (*acide éthylglutamique*) $(C^4H^4)C^{10}H^9AzO^8$.

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans de l'alcool tenant en suspension le sel de calcium de l'acide. On évapore, on débarrasse le résidu d'acide chlorhydrique au moyen d'oxyde d'argent. Le liquide filtré laisse déposer des écailles incolores, soyeuses, d'acide éthylamidoglutarique fusibles à 164°-165°, solubles dans l'eau. (Habermann.)

On connaît deux autres acides isomériques avec l'acide pyrotartrique : ce sont les acides *éthylmalonique* et *diméthylmalonique;* leurs éthers ont été décrits parmi les dérivés de l'éther malonique obtenus sous l'influence des radicaux alcooliques.

ÉTHER ÉTHYLADIPIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^{12}H^{10}O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^6H^8O^4$.

On éthérifie la solution alcoolique de l'acide adipique par un courant d'acide chlorhydrique. On purifie par la méthode habituelle.

Cet éther bout à 245°, mais en se décomposant partiellement. (Arrpe.)

ÉTHER ÉTHYLPIMÉLIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2(C^{14}H^{12}O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^7H^{10}O^4$.

On le prépare comme le précédent.

Il bout à 236°-240°. (Kachler.) Son isomère, *l'éther de l'acide diéthylmalonique*, a été décrit avec les dérivés de l'éther malonique.

ÉTHER ÉTHYLSUBÉRIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^{16}H^{14}O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^8H^{12}O^4$.

Syn. : *Subérate d'éthyle.*

PRÉPARATION

1. On fait bouillir dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux 2 p. d'acide subérique, 1 p. d'acide sulfurique et 4 p. d'alcool à 95c. Ensuite on distille l'excès d'alcool et on additionne le résidu de 4 à 5 volumes d'eau pour précipiter l'éther subérique; celui-ci est lavé avec une liqueur alcaline étendue, déshydraté sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifié. (Laurent.)

2. On éthérifie par un courant d'acide chlorhydrique une solution d'acide subérique dans l'alcool. On isole l'éther et on le purifie par le procédé usité en pareil cas. (Bromeis.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide insoluble dans l'eau et bouillant à 280°-282°. (Gantter et Hell.) Densité à 18° = 1,003. (Laurent.)

ISOMÈRES

On connaît deux acides subériques de synthèse, isomériques avec l'acide subérique ordinaire ou d'oxydation, savoir l'acide tétraméthylsuccinique et l'acide diéthylsuccinique. Ces acides sont retirés de leurs éthers éthyliques dont voici le mode de préparation.

Éther de l'acide tétraméthylsuccinique $(C^4H^4)^2C^8H^2[C^2H^3]^4O^8$.

On chauffe à 120°-130° en tubes scellés l'isobromobutyrate d'éthyle avec de l'argent en poudre. Le contenu des tubes, séparé du bromure d'argent, est soumis à des distillations fractionnées. On recueille les portions qui, après plusieurs rectifications, passent à 230°-231°.

C'est un liquide bouillant à 230°-231°. Densité à 0° = 1,012, à 13°,5 = 1,0015. (Hell et Wittekind.)

Éther de l'acide diéthylsuccinique $(C^4H^4)^2C^8H^4[C^4H^5]^2O^8$.

On chauffe à 100° en vase clos le bromobutyrate d'éthyle avec de l'argent en poudre. On soumet le produit de la réaction, séparé du bromure d'argent, à une série de distillations fractionnées à point fixe.

C'est un liquide bouillant à 233°-235°. Densité à + 15° = 0,991. (Hell.)

Ces deux éthers, dont les points d'ébullition sont presque identiques, saponifiés par un alcali, donnent deux acides isomères.

ÉTHER ÉTHYLSÉBACIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4C^2)^{20}H^{18}O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^{10}H^{16}O^4$.

Syn. : *Sébate d'éthyle.*

On éthérifie par l'acide chlorhydrique une solution d'acide sébacique dans l'alcool. On isole et l'on purifie l'éther suivant le procédé usuel, tant de fois cité.

Il bout à 307°-308° ; il se solidifie à — 9° (Redtenbacher), à + 3°,5 (Bruno Rœse) ; sa densité est de 0,965 à + 16° (Redtenbacher).

ÉTHER ÉTHYLFUMARIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^8H^4O^8$.
At. : $C^2H^5.C^4H^3O^4$.

Syn. : *Acide éthylfumarique.*

PRÉPARATION. PROPRIÉTÉS

On chauffe l'alcool avec l'acide fumarique en vase clos à 120° ; le produit de la réaction est étendu d'eau, saturé par le carbonate de soude et transformé par l'azotate d'argent en éthylfumarate d'argent. Ce dernier est dissous dans l'eau bouillante, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide, séparé du sulfure d'argent, abandonne par évaporation l'acide éthylfumarique.

Il se présente sous forme de lamelles onctueuses au toucher, peu solubles dans l'eau, fusibles à une température peu élevée. (Laubenheimer.)

ÉTHER ÉTHYLFUMARIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^8H^4O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^4H^2O^4$.

Syn. : *Fumarate d'éthyle.*

FORMATION

Nous avons déjà indiqué, à propos de l'éther méthylfumarique, comment les éthers maléiques se transformaient en leurs isomères les éthers fumariques, soit sous l'influence de traces d'iode quand on met en présence du maléate

d'argent un iodure alcoolique, soit sous l'influence de l'acide chlorhydrique quand on éthérifie par un courant de ce gaz une solution d'acide maléique dans l'alcool. (Anschütz, Ossipow.)

PRÉPARATION

On le prépare comme l'éther méthylique correspondant en substituant l'iodure d'éthyle à celui de méthyle, et l'alcool éthylique à l'alcool méthylique.

PROPRIÉTES

L'éther fumarique bout à 225°-227° (Ossipow), à 218° (Anschütz); sa densité est de 1,0522 à 17°,5.

Le brome le transforme en *éther diethyldibromosuccinique* (1) $(C^4H^4)^2C^8H^4Br^2O^8$. Ce dernier cristallise en rhomboèdres fusibles à 58°; chauffé entre 130° et à 170°, il se décompose en perdant de l'acide bromhydrique et donne naissance à l'éther diéthyl-monobromomaléique $(C^4H^4)^2C^8H^3BrO^8$, bouillant à 254°-255° (Anschütz.)

ÉTHER ÉTHYLMALÉIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^8H^4O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^4H^2O^4$.

Syn. : *Maléate d'éthyle.*

PRÉPARATION

On le prépare en faisant réagir sur le maléate d'argent l'iodure d'éthyle, privé avec le plus grand soin des moindres traces d'iode sous l'influence desquelles s'opère la transformation de cet éther en son isomère l'éther fumarique (Anschütz.)

PROPRIETÉS

C'est un liquide incolore, bouillant à 225°.

Le brome le transforme d'abord en éther fumarique, puis, se fixant sur la molécule, en éther éthyldibromosuccinique $(C^4H^4)^2C^8H^4Br^2O^8$, comme le fait l'éther fumarique lui-même.

Quand on le chauffe dans un appareil à reflux à son point d'ébullition avec quelques parcelles d'iode, on voit la température baisser, puis rester stationnaire lorsque tout l'éther maléique a été transformé en éther fumarique ; ce dernier en effet bout plus bas que le premier, avec une différence de 6° en prenant 218° pour son point d'ébullition. (Anschütz.)

L'*éther éthylmonochloromaléique* se forme de l'action du perchlorure de

1. Cet éther peut aussi se préparer en éthérifiant directement l'acide dibromosuccinique dissous dans l'alcool, par un courant d'acide chlorhydrique.

phosphore sur l'éther tartrique. Il bout à 250°-260°. Densité à 11°=1,150 (Henry). D'après Claus il bout à 243°-245° et sa densité est de 1,178 à 20°.

L'*éther éthylmonobromomaléique* bout à 256° sous la pression de 760^{mm}, et à 143° sous la pression de 30-40^{mm}. Sa densité à 17°,5 est de 1,4095. On le prépare au moyen de l'iodure d'éthyle et du monobromomaléate d'argent. (Anschütz et Aschman.)

ÉTHERS ÉTHYLCITRACONIQUE, ITACONIQUE, MÉSACONIQUE

Ces trois éthers ont même formule $(C^4H^4)^2C^{10}H^6O^8$ — En at.: $(C^2H^5)^2C^5H^4O^4$.

On les prépare en dissolvant l'acide correspondant dans l'alcool absolu, éthérifiant cette solution par un courant d'acide chlorhydrique, et précipitant par l'eau l'éther formé, que l'on purifie par les procédés applicables à cette méthode et déjà indiqués.

ÉTHER CITRACONIQUE. Il bout à 231°-232°. Densité à 15°=1,050 ; à 30°=1,038. (W.-H. Perkin.)

ÉTHER ITACONIQUE. Il bout à 228°-229°. Densité à 15°=1,1399. Il se polymérise à la longue et se transforme en un solide transparent semblable à du verre ; soumis à la distillation, ce polymère se décompose complètement. (Anschütz, Pétri.)

ÉTHER MÉSACONIQUE. Il bout à 229°. Densité à 15°=1,051 ; à 30°=1,039 (W.-H. Perkin, Pétri.) Il bout à 220° d'après Pebal.

ÉTHER ÉTHYLTÉRÉBIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^4(C^{14}H^{10}O^8)$.
At. : $C^2H^5.C^7H^9O^5$.

Préparation. 1. On chauffe à 150° en tubes scellés l'acide térébique avec de l'acool absolu. On le précipite par affusion d'eau et on le sèche sur du chlorure de calcium.

2. On chauffe dans les mêmes conditions le térébate d'argent avec l'iodure d'éthyle et on soumet le produit de la réaction à la distillation fractionnée.

Propriétés. C'est un liquide insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude. Il bout à 255°. Densité à 16°=1,113 (Hempel.)

ÉTHER ÉTHYLTERPÉNIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } C^4H^4(C^{16}H^{12}O^8). \\ \text{At. : } C^2H^5.C^8H^{11}O^4. \end{cases}$

On l'obtient en chauffant comme ci-dessus, le terpénate d'argent avec l'iodure d'éthyle. On sépare les cristaux qui se forment lorsqu'on refroidit le produit de la réaction. C'est un corps cristallisé, fusible à 36°-38° et distillant vers 300°. (Hempel.)

Les acides térébique et terpénique dérivent par oxydation de l'essence de térébenthine. Bien que leur formule en fasse des acides diatomiques on n'a cependant pu former avec eux que des sels à 1 équivalent de base et des éthers à 1 équivalent d'alcool. Aussi certains auteurs les considèrent-ils comme des anhydrides d'acides alcools à 10 équivalents d'oxygène : $C^{14}H^{12}O^{10}$ et $C^{16}H^{14}O^{10}$.

ÉTHER ÉTHYLCAMPHORIQUE ACIDE

(*De l'acide camphorique ordinaire ou dextrogyre.*)

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } (C^4H^4)\,C^{20}H^{16}O^8. \\ \text{At. : } C^2H^5.C^{10}H^{15}O^4. \end{cases}$

Syn. : *Acide éthylcamphorique. — Acide camphovinique.*

PRÉPARATION

On le prépare comme l'acide méthylcamphorique (V. ce mot); seulement après l'avoir lavé à l'eau, on le chauffe dans le vide à 130° pendant quelques heures pour le déshydrater complètement. (Loir.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide visqueux à la température ordinaire, transparent, incolore; il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther; il se décompose à la distillation; sa densité est de 1,095 à + 20°,5.

Il est soluble dans les alcalis, d'où les acides le précipitent. Bouilli avec les alcalis étendus, il se transforme en camphorate et éther camphorique neutre : $2(C^4H^4)C^{20}H^{16}O^8 + NaHO^2 = (C^4H^4)^2C^{20}H^{16}O^8 + C^{20}H^{15}NaO^8 + H^2O^2$; l'eau, par une ébullition prolongée, produit le même dédoublement. Soumis à la distillation sèche, il donne différents carbures d'hydrogène, de l'anhydride camphorique et de l'éther camphorique neutre. Sa dissolution alcoolique se combine aux bases et fait double décomposition avec les sels dissous. Les camphovinates

alcalins et alcalino-terreux, ceux de magnésium et de manganèse sont solubles; ceux de fer, de zinc, d'aluminium, de plomb, de cuivre, de mercure sont peu solubles ou insolubles; le camphovinate d'argent $(C^4H^4)C^{20}H^{15}AgO^8$ est insoluble et anhydre, c'est lui qui a servi à fixer la composition de l'acide éthylcamphorique; les camphovinates sont d'ailleurs peu étudiés.
(Malaguti.)

ÉTHER ÉTHYLCAMPHORIQUE

(De l'acide camphorique ordinaire ou dextrogyre.)

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^{20}H^{16}O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2C^{10}H^{14}O^4$.

Syn. : *Camphorate d'éthyle..*

PRÉPARATION

1. On le rencontre parmi les produits de la distillation sèche de l'acide éthylcamphorique. (Malaguti.)

2. On verse dans les eaux mères d'où s'est séparé l'acide éthylcamphorique un grand excès d'eau; le liquide huileux qui se sépare est recueilli et mis à bouillir avec une solution de potasse étendue pour achever la décomposition de l'éthylcamphorate (V. plus haut) en camphorate et éther neutre. On le lave de nouveau avec une liqueur alcaline, puis à l'eau distillée; on le dessèche par exposition dans le vide sec. (Malaguti.)

PROPRIÉTÉS

C'est un liquide oléagineux, jaunâtre, d'une odeur écœurante, surtout quand on la développe en le répandant sur du papier. Il bout à 285°-287° mais ne tarde pas à se décomposer à cette température. Densité à 16° = 1,029. Il est très difficilement saponifiable même par ébullition avec une solution concentrée de potasse.

L'acide sulfurique le dissout et l'abandonne sans altération par affusion d'eau, pourvu qu'on ait soin de refroidir.

Un courant de chlore sec dirigé dans l'éther camphorique donne des produits de substitution, principalement l'éther quadrichloré $(C^4H^2Cl^2)^2C^{20}H^{16}O^8$. Le produit brut de cette réaction est chauffé légèrement jusqu'à décoloration, lavé à l'alcool faible jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se chargent plus de produits acides, puis desséché dans le vide sec. Le liquide ainsi obtenu possède la composition de l'éther camphorique quadrichloré; sa densité est de 1,386 à 14°; il se décompose à la distillation. La potasse en solution alcoolique le dédouble en acétate, camphorate et chlorure de potassium :

$$(C^4H^2Cl^2)^2C^{20}H^{14}O^8 + 8KHO^2 = C^{20}H^{12}K^2O^8 + 2C^4H^3KO^4 + 4KCl + 4H^2O^2.$$

(Malaguti.)

Les éthers de l'*acide camphorique lævogyre* n'ont pas été préparés.

On a préparé avec l'*acide camphorique inactif* ou *paracamphorique* un éther neutre $(C^4H^4)^2C^{20}H^{16}O^8$ bouillant à 270°-275° et possédant à 15° une densité de 1,05. Celui-ci, décomposé par une solution alcoolique de potasse, donne un acide camphorique doué de propriétés un peu différentes de celles des autres acides camphoriques (?). (Wreden — Chautard.)

ÉTHERS ÉTHYLIQUES DES ACIDES PHTALIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS

I. Éther orthopthalique $(C^4H^4)^2C^{16}H^6O^8$.

On l'obtient en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique la solution alcoolique de l'acide.

Il est liquide et bout à 295° (corr.). (Graebe et Born.)

Éther orthophtalique neutre mononitré $(C^4H^4)^2C^{16}H^5[AzO^4]O^8$.

De l'acide α. — Prismes orthorhombiques, incolores, fusibles à 45°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, obtenus par double décomposition entre le nitrophtalate d'argent α et l'iodure d'éthyle.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique), il fournit l'*éther amidophtalique* α $(C^4H^4)^2C^{16}H^5[AzH^2]O^8$, dont les propriétés sont peu connues. (Miller.)

De l'acide β. — Cristaux aplatis fusibles à 34°; on l'obtient comme le précédent à l'aide du nitrophtalate d'argent β.

Soumis comme lui à l'action de l'hydrogène naissant, il donne l'*éther amidophtalique* β : ce corps forme des prismes clinorhombiques fusibles à 95°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. (Baeyer et Miller.)

Éther orthophtalique acide mononitré $(C^4H^4)C^{16}H^5[AzO^4]O^8$.

De l'acide α. — Longues aiguilles fusibles à 110°,5 obtenues par l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique de l'acide. (Miller.)

De l'acide β. — Aiguilles incolores fusibles à 127°-128°, obtenues comme l'éther précédent.

Éther orthophtalique acide dinitré $(C^4H^4)C^{16}H^4[AzO^4]^2O^8$.

Il s'obtient comme les deux précédents. Il cristallise en aiguilles incolores fusibles à 186°-187°. (Miller.)

II. Éther métaphtalique (*isophtalique*).

On l'obtient par éthérification, au moyen de l'acide chlorhydrique, de la solution alcoolique de l'acide. Liquide bouillant à 285° et se solidifiant vers 0°. (Fittig et Storrs.)

Éther métaphtalique monochloré (γ) $(C^4H^4)^2C^{16}H^5ClO^8$.

Prismes courts, fusibles à 45°. Il s'obtient comme le précédent.

Éther métaphtalique mononitré (γ) $(C^4H^4)^2C^{16}H^5[AzO^4]O^8$.

Fines aiguilles prismatiques, incolores, fusibles à 83°-84°, très solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'eau. On le prépare comme les éthers précédents.

Réduit par l'hydrogène naissant (étain et acide chlorhydrique), il fournit l'*éther amidophtalique* (γ) $(C^4H^4)^2C^{16}H^5[AzH^2]O^8$; celui-ci cristallise en lamelles fusibles à 118° dont la solution éthérée présente une fluorescence bleu-rouge. (Fittig et Storrs.)

III. Éther paraphtalique (*téréphtalique*).

On l'obtient soit au moyen du téréphtalate d'argent et de l'iodure d'éthyle, soit au moyen du chlorure de téréphtalyle et de l'alcool absolu.

Il forme de longs cristaux prismatiques, très solubles dans l'alcool, fusibles à 44°.

Il paraît se former, dans la première de ces réactions, une petite quantité d'éther acide ; mais celui-ci est peu connu. (Warren de la Rue et H. Muller — Schwanert.)

ÉTHER ÉTHYLUVITIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^2C^{18}H^8O^8$.
At. : $(C^2H^5)^2.C^9H^6O^4$.

On le prépare en faisant bouillir dans un appareil à reflux une solution alcoolique d'acide uvitique au sein de laquelle on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. On lave le produit de la réaction d'abord à l'eau, puis avec une solution de carbonate de potasse ; la partie insoluble est dissoute dans l'alcool, qui abandonne l'éther par évaporation spontanée.

Ce corps est en cristaux fusibles à 35°, solubles en toutes proportions dans l'éther et l'alcool.

ÉTHER ÉTHYLTRIMÉSIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3C^{18}H^4O^{12}$.
At. : $(C^2H^5)^3C^9H^3O^6$.

On le prépare comme l'éther éthyluvitique.

Il cristallise en prismes soyeux, fusibles à 129°, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

ÉTHER ÉTHYLACONITIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^3C^{12}H^6O^{12}$.
At. : $(C^2H^5)^3C^6H^3O^6$.

Préparation. — 1. On dissout l'acide aconitique dans 5 p. d'alcool absolu et l'on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. On étend d'eau, l'éther se sépare ; on le purifie par lavage à l'eau et dessiccation sur du chlorure de calcium. fondu (Crasso.)

2. On distille un mélange fait en proportions équivalentes d'acide aconitique, d'acide sulfurique et d'alcool absolu, en cohobant plusieurs fois; on purifie comme ci-dessus. (Marchand.)

C'est un liquide incolore, bouillant à 236°. Densité à 14° = 1.074.

D'après Anschütz, il bout à 275° sous la pression ordinaire et à 117° sous la pression de 14 millimètres.

ÉTHER ÉTHYLPYROMELLIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^4C^{20}H^6O^{16}$.
At. : $(C^2H^5)^4C^{10}H^2O^8$.

On l'obtient en chauffant à 100° le pyromellate d'argent avec l'iodure d'éthyle. On épuise le mélange par l'alcool chaud, qui abandonne cet éther par refroidissement et évaporation spontanée.

Il cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 83°, et sublimables quand on le chauffe lentement au-dessus de cette température.

ÉTHER ÉTHYLMELLIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)^6C^{24}H^6O^{24}$.
At. : $(C^2H^5)^6C^{12}O^{12}$.

On l'obtient comme l'éther pyromellique en chauffant le mellate d'argent avec l'iodure d'éthyle à 100°. On épuise par l'alcool; on le précipite de sa solution alcoolique par affusion d'eau, on le fait recristalliser dans l'alcool.

Il cristallise en rhomboèdres blancs fusibles à 69°. (Limpricht et Scheibler.) A 72°,5-75° (Kraut et Busse).

D'après H. Muller, en décomposant le chlorure de mellyle par l'alcool, on obtiendrait aussi l'éther éthylmellique, qui, d'après lui, serait liquide.

§ III

ÉTHERS DES ALCOOLS PROPYLIQUES

La théorie admet l'existence de deux modifications isomériques de l'alcool possédant la formule $C^6H^8O^2$; toutes deux sont connues : ce sont l'alcool propylique normal et l'alcool propylique secondaire ou isopropylique.

ÉTHERS PROPYLIQUES

Form. { Eq. : $C^6H^6(C^6H^8O^2)$.
{ At. : $(C^3H^7)^2O$.

ÉTHER PROPYLIQUE NORMAL (*Éther propylpropylique.—Oxyde de propyle normal*).

1. On le prépare en faisant agir l'iodure de propyle sur le propylate de potassium ou sur la potasse en présence d'alcool propylique. On chauffe quelque temps au réfrigérant ascendant avant de distiller; cette réaction est accompagnée d'une formation de propylène et d'autres carbures homologues de formule $C^{2n}H^{2n}$, surtout lorsque la potasse est en grand excès.

2. On chauffe l'iodure de propyle normal avec l'oxyde d'argent ou l'oxyde de mercure (Linnemann).

3. On distille, à la température de 135°, de l'alcool propylique normal avec de l'acide sulfurique (Norton et Prescott).

C'est un liquide très mobile, très réfringent, peu soluble dans l'eau, bouillant vers 85°-86° (Chancel), à 90°,7 (Linnemann). Densité à 21° = 0,744.

ETHER ISOPROPYLIQUE (*éther isopropyl-isopropylique. — Oxyde d'isopropyle*).

On l'obtient en faisant réagir l'iodure d'isopropyle sur l'oxyde d'argent humide; la réaction apaisée, on distille.

Il bout à 60°-62° (Erlenmeyer); à 68°-69° (Zander). Densité à 21° = 0, 25.

ÉTHER PROPYLISOAMYLIQUE

Form. { Eq. : $C^6H^6(C^{10}H^{12}O^2)$.
{ At. : $C^3H^7.C^5H^{11}.O$.

Syn. : *Propylate d'isoamyle.*

On le prépare comme l'éther propylique au moyen de l'iodure de propyle et de l'alcool amylique en présence de potasse.

Il bout à 125°-130°. (Chancel.)

ÉTHERS PROPYLCHLORHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(HCl)$.
At. : $C^3H^7.Cl$.

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL.

Syn. : *Chlorure de propyle normal.* — *Hydrure de propylène monochloré.*

Préparation. — 1. On le prépare en faisant agir à 130° pendant trois heures le chlorure de mercure sur l'iodure de propyle dérivé de l'alcool de fermentation.

2. On peut remplacer le chlorure de mercure par le chlorure d'iode, la réaction a lieu à froid et est très énergique. Ces deux procédés donnent un chlorure normal exempt de chlorure d'isopropyle. (Linnemann.)

3. On peut encore combiner le chlore et l'hydrure de propylène ou propane, par addition directe ou en présence d'iode; on condense les vapeurs qui résultent de cette combinaison et on obtient un liquide oléagineux qu'on soumet à la distillation fractionnée. On isole ainsi : l'éther propylchlorhydrique ou hydrure de propylène monochloré (46°-47°) et des produits de substitution plus avancée, tels que $C^6H^5Cl^3$ (150°-160°), $C^6H^4Cl^4$ (200°-205°), $C^6H^2Cl^6$ (250°), lesquelles forment le produit principal de la réaction. (Schorlemmer.)

4, Lorsqu'on fait passer un courant d'acide iodhydrique gazeux dans l'épichlorhydrine maintenue à 0°, le gaz est absorbé avec énergie et la température s'élève; l'épichlorhydrine s'est transformée d'abord en chlorhydroiodhydrine, puis celle-ci en chlorure de propyle normal.

$$C^6H^2(HCl)(H^2O^2)(-) + 2HI = C^6H^2(HCl)(HI)(HI) + H^2O^2.$$
$$C^6H^2(HCl)HI)(HI) + 2HI = C^6H^6(HCl) + 2I^2.$$

C'est un moyen de passer de la glycérine à l'alcool propylique. (Silva.)

Propriétés. — Il bout à 46°,4. (I. Pierre et Puchot—Linnemann.) Sa densité est de 0,9156 à 0° et de 0,8918 à 20°.

ÉTHER DE L'ALCOOL SECONDAIRE OU ISOPROPYLIQUE

Syn. : *Chlorure d'isopropyle.*

Il prend naissance en même temps que son isomère dans l'action du chlorure de mercure sur le propylène iodé.

Il bout à 36°-38°; sa densité à 10° est égale à 0,874. (Linnemann.)

Le chlore à la lumière solaire engendre deux isomères de formule ($C^6H^6Cl^2$) : il se forme principalement de l'acétone chlorée ou méthylchloracétal bouillant à 70°, et secondairement du chlorure de propylène bouillant à 96°. Avec le

chlorure d'iode à 120°, on n'obtient que du chlorure de propylène. (Friedel et Silva.)

ÉTHERS PROPYLBROMHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(HBr)$.
At. : $C^3H^7.Br$.

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

Syn. : *Bromure de propyle normal. Hydrure de propylène monobromé.*

Préparation. — 1. On chauffe l'alcool propylique normal avec de l'acide bromhydrique concentré à 120°.

Il bout à 70°,8. Densité à 0° = 1,388 ; à 16° = 1,3577 ; à 20° = 1,352. (Linnemann.)

2. On mélange 100 p. d'alcool propylique normal et 15 p. de phosphore rouge ; on ajoute peu à peu 140 p. de brome et on distille.

Le produit recueilli est précipité par l'eau, lavé, et séché comme l'éther éthylbromhydrique. (Pierre et Puchot.)

Propriétés. — Liquide très mobile d'une odeur éthérée et alliacée à la fois. Il bout à 70°,82 (Linnemann) à 72° (Pierre et Puchot). Densité à 0° = 1,3497 ; à 30° = 1,301.

Il donne avec le brome du propylène bromé $C^6H^6Br^2$. (Linnemann.)

Chauffé à 100° en vase clos avec 30 vol. d'eau, il donne de l'alcool isopropylique. Chauffé en tubes scellés à 280° pendant dix heures, il se transforme presque totalement en bromure d'isopropyle bouillant à 60°-63°. (Aronstein.) Soumis à l'ébullition dans un appareil à reflux en présence du bromure d'aluminium bien exempt de brome, il donne lieu à la même transformation isomérique. (Kékulé et Schrötter.)

Dans toutes ces expériences, le bromure de propyle normal, se dissociant en propylène et acide bromhydrique, fournit par la combinaison de ces deux corps du bromure d'isopropyle qui, au bout d'un temps suffisamment long, devient le seul produit de la réaction. C'est pour cette raison que l'on obtient le même cumène, la même propylbenzine, en faisant agir la benzine en présence du bromure d'aluminium sur le bromure de propyle normal ou secondaire. (Gustavson.)

ÉTHER DE L'ALCOOL SECONDAIRE.

Syn. : *Bromure d'isopropyle.*

Il prend naissance comme on vient de le voir lorsqu'on chauffe à 280° l'éther normal, ou lorsqu'on fait bouillir ce dernier au réfrigérant ascendant avec du bromure d'aluminium.

Il prend encore naissance lorsqu'on fait agir avec précaution le brome, en

présence du bromure d'aluminium, sur le cymène. La réaction se passe en deux phases : il se forme d'abord une combinaison, par simple addition, du bromure d'aluminium avec le cymène, combinaison qui a pour formule $2Al^2Br^3 . 3C^{20}H^{14}$ et qui se transforme sous l'influence du brome en toluène pentabromé et bromure d'isopropyle. Le bromure d'aluminium mis en liberté peut alors se combiner à de nouvelles quantités de cymène et recommencer le même cycle de réaction. (Gustavson.)

Il bout à 60°-63°. Densité à 13° = 1,320. (Linnemann.)

ÉTHERS PROPYLIODHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(HI)$.
At. : $C^3H^7 . I$.

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

Syn. : *Iodure de propyle. Hydrure de propylène monoiodé.*

Il prend naissance, en même temps que le chlorure de propyle normal, dans l'action de l'acide iodhydrique gazeux sur l'épichlorhydrine (Silva).

Préparation. — On le prépare comme l'éther bromhydrique.

Propriétés. — Il bout à 102°,2 (corr.). Densité à 0° = 1,784 ; à 16° = 1,747. (Linnemann.)

Il se transforme en iodure d'isopropyle lorsque on le chauffe à 280° (Silva).

Chauffé à 100° avec 6 volumes d'eau, il se dédouble partiellement (36 °/₀) en acide iodhydrique et alcool propylique normal. Chauffé au bain-marie avec de l'oxyde de mercure ou d'argent, il fournit de l'éther propylique normal bouillant à 82°-86°, accompagné d'un peu d'alcool propylique normal et de propylène. (Linnemann.)

Chauffé à 80° en présence d'un élément zinc-cuivre, il se change en zinc-propyle bouillant à 146° (Gladstone et Trife).

Traité par un alliage renfermant 95 pour 100 d'étain et 5 pour 100 de sodium, il donne naissance à un mélange d'iodure de stannopropyle et d'iodure de stannotripropyle (Cahours) (V. *Radicaux organo-métalliques*).

ÉTHER DE L'ALCOOL SECONDAIRE

Syn. : *Iodure d'isopropyle.*

Il se forme : dans la distillation du propylglycol avec l'acide iodhydrique (Wurtz) ; par l'union directe du propylène avec l'acide iodhydrique (Berthelot) ; par la réaction de l'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle (Simpson), sur le chloroiodure de propylène (Sorokin), sur l'acétone, sur le chlorure d'isopropyle. (Silva.)

Préparation. On le prépare en faisant réagir l'acide iodhydrique naissant sur la glycérine. (Erlenmeyer.) Pour cela on mélange 300 grammes d'iode, 200 grammes de glycérine (D = 1,25) et 160 grammes d'eau; on y ajoute peu à peu 55 grammes de phosphore ordinaire; on distille aussi longtemps qu'il passe un liquide huileux; on cohobe et on distille de nouveau. Finalement, on lave le produit distillé avec une liqueur alcaline, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu et l'on rectifie.

Propriétés. — Il bout à 89°,5 (corr.) (Linnemann); à 88°,7 sous la pression de 737 millimètres (Brühl). Densité à 15° = 1,7109; à 20° = 1,703.

Chauffé en tubes scellés avec 15 p. d'eau, à 100°, pendant soixante-dix heures, il se décompose presque complètement en acide iodhydrique et alcool isopropylique. (Niederist.) Chauffé au réfrigérant ascendant avec un excès d'oxyde d'argent, il fournit un mélange de propylène, d'alcool isopropylique et d'éther isopropylique bouillant à 60°-62°. (Erlenmeyer.) Traité par l'hydrogène naissant (couple zinc-cuivre à 50°), il donne du propylène, de l'hydrure de propyle et un liquide qui paraît être du zinc-isopropyle. (Gladstone et Tribe.) Le sodium le décompose en plusieurs corps, parmi lesquels dominent le propylène, l'hydrure de propyle et le diisopropyle. (Silva.)

ÉTHERS PROPYLSULFHYDRIQUES ACIDES

Form. { Éq. : $C^6H^6(H^2S^2)$.
At. : $C^3H^7.HS$.

Syn. : *Mercaptans propyliques.*

On les prépare en distillant soit l'iodure, soit le chlorure de propyle normal ou celui d'isopropyle avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, précipitant le produit distillé par l'eau et enfin rectifiant, après dessiccation sur du chlorure de calcium fondu, l'huile qui se sépare dans cette précipitation.

Le mercaptan propylique normal bout à 67°-68°; il forme avec l'oxyde de mercure le composé $(C^6H^6)HHgS^2$, cristaux fusibles à 68°. (Rœmer.)

Le mercaptan isopropylique bout à 57°-60°; oxydé par l'acide azotique, il donne l'acide isopropylsulfonique $(C^6H^6)H^2S^2O^6$. (Claus.)

ÉTHERS PROPYLSULFHYDRIQUES NEUTRES

Form. { Éq. : $(C^6H^6)^2H^2S^2$.
At. : $(C^3H^7)^2S$.

Syn. : *Morosulfures de propyle.*

L'éther de l'alcool primaire et celui de l'alcool secondaire se préparent comme les mercaptans correspondants en substituant le sulfure neutre de potassium au sulfhydrate.

Le sulfure de propyle normal bout à 130°-135°; sa densité à 17° est de

0,814; traité par l'iodure de propyle, il donne l'iodure de tripropylsulfine $(C^6H^7)^3S^2I$. (Cahours.)

Le sulfure d'isopropyle bout à 120°-121° sous la pression de 763 millimètres. Oxydé avec ménagement au moyen du permanganate de potasse, il donne l'isopropylsulfone $(C^6H^6)^2S^2H^2O^4$, corps cristallisé fusible à 36° et très soluble dans l'eau. (Beckmann.)

ÉTHERS PROPYLAZOTEUX

$$\text{Form.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. : } C^6H^6(AzO^3HO). \\ \text{At. : } C^3H^7.AzO^2. \end{array} \right.$$

ETHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

Syn. : *Azotite de propyle.*

Préparation. — On fait passer dans l'alcool propylique bien refroidi un courant de gaz nitreux provenant de l'action de l'acide azotique sur l'amidon; on arrête le courant avant que les vapeurs cessent d'être absorbées, afin de maintenir l'alcool en excès. On ajoute de l'eau, il se sépare un liquide éthéré qu'on lave avec une liqueur alcaline, puis avec de l'eau, et qu'on rectifie entre 40 et 50° après l'avoir séché sur du chlorure de calcium fondu.

Propriétés. — Liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur de pommes de reinette, bouillant à 43-46°; densité à 21° = 0,935. Il est isomérique avec le nitropropane. (Cahours.)

ÉTHER DE L'ALCOOL SECONDAIRE

Syn. : *Azotite d'isopropyle.*

Préparation. — Dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant on mélange peu à peu des quantités équivalentes d'iodure d'isopropyle et d'azotate d'argent, tous deux préalablement refroidis. La réaction terminée on distille, on lave le produit distillé au moyen d'un lait de chaux et on le dessèche sur de l'azotate de calcium fondu; on ne pourrait employer ni le carbonate de potasse ni le chlorure de calcium fondu, qui le décomposent.

Propriétés. — C'est un liquide légèrement ambré, d'une odeur nitreuse, bouillant à 45° sous la pression de 762 millimètres. Densité à 0° = 0,856, à 25° = 0,844; il est très inflammable. Il est isomérique avec le pseudonitropropane. (Silva.)

ÉTHER PROPYLAZOTIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^6(AzO^5.HO)$.
{ At. : $C^3H^7.AzO^3$.

Syn. : *Azotate de propyle.*

On ne connaît que l'éther isopropylazotique ou azotate d'isopropyle.

On prépare ce corps en versant peu à peu de l'iodure d'isopropyle sur du nitrate d'argent fondu et pulvérisé. L'affusion terminée, on distille au bain d'huile avec beaucoup de précautions et à température aussi basse que possible.

On lave le produit distillé avec une solution de carbonate de potasse et on le dessèche sur du chlorure de calcium ou mieux sur de l'azotate de chaux fondu.

C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur d'éther azotique. Il bout à 101°-102° ; sa densité est de 1,054 à 0° et de 1,036 à 19°. Il est inactif sur la lumière polarisée ; son indice de réfraction pour la raie du sodium $=1,391$. Sa vapeur surchauffée détone violemment comme celle de l'éther éthylnitrique. (Silva).

Les éthers *propylsulfureux* ne sont pas connus.

Les éthers *propylsulfuriques* n'ont pas été préparés à l'état de pureté.

En chauffant au réfrigérant ascendant molécules égales d'hyposulfite de soude et d'iodure de propyle normal, Spring et Legros ont obtenu un *propylhyposulfite de sodium* auquels ils assignent la formule $2[C^6H^6(S^4HNaO^6)]5H^2O^2$; ce sont des cristaux très solubles dans l'eau et l'alcool.

En appliquant cette réaction à l'iodure d'isopropyle ces auteurs n'ont obtenu que du bisulfure d'isopropyle bouillant à 174°,5.

ÉTHERS PROPYLCARBONIQUES

Form. { Éq. : $(C^6H^6)^2C^2H^2O^6$.
{ At. : $(C^3H^7)^2CO^3$.

Syn. : *Carbonates de propyle.*

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — L'éther de l'alcool propylique normal se prépare : 1° en faisant réagir le sodium sur l'éther propyloxalique normal en opérant comme pour le carbonate d'éthyle (Cahours) ; 2° en laissant tomber goutte à goutte une solution éthérée de chlorocarbonate de propyle normal dans de l'alcool propylique sodé. (Rœmer.)

$$C^6H^6(C^2HClO^4) + C^6H^7KO^2 = (C^6H^6)^2C^2H^2O^6 + KCl.$$

Propriétés. — C'est un liquide incolore qui possède l'odeur du carbonate d'éthyle. Son point d'ébullition varie avec les auteurs qui l'ont étudié ; ainsi on a donné : 156°-160° (Cahours) ; 168°,2 (Bruno Rœse) ; 160°-165° (Rœmer). Sa densité est de 0,949 à 17° (B. Rœse) et de 0,968 à 22° d'après Cahours. Son indice de réfraction = 1,398 à 22°.

La potasse alcoolique le dédouble en carbonate alcalin et alcool propylique normal ; l'ammoniaque aqueuse le change lentement en uréthane propylique cristallisable en beaux prismes, l'ammoniaque alcoolique agit immédiatement. (Cahours.)

ÉTHER MÉTHYLPROPYLCARBONIQUE $(C^2H^2)(C^6H^6)C^2H^2O^6$.

En faisant réagir soit l'alcool méthylique sodé sur le chlorocarbonate de propyle, soit l'alcool propylique sodé sur le chlorocarbonate de méthyle, on obtient dans les deux cas, un corps identique bouillant à 130°,8, dont la densité à 27° = 0,978, et l'indice de réfraction = 1,386 — 1,388. (Bruno Rœse.) (*Voy.* à l'alcool méthylique).

ORTHOCARBONATE DE PROPYLE $(C^6H^6)^4C^2O^4.4HO$.

Ce corps se prépare comme l'orthocarbonate d'éthyle, ou en faisant réagir l'alcool propylique sodé sur la chloropicrine.

Il distille à 224°,2 (corr.) ; densité à 8° = 0,911. (Bruno Rœse.)

ÉTHER PROPYLCHLOROCARBONIQUE NORMAL $C^6H^6(C^2HClO^4)$.

On fait agir le gaz phosgène sur l'alcool propylique normal la réaction se passe comme avec l'alcool éthylique :

$$C^6H^8O^2 + C^2Cl^2O^4 = C^6H^6(C^2HClO^4) + HCl.$$

On lave rapidement à l'eau le produit de la réaction et on le sèche sur du chlorure de calcium fondu. (Rœmer.)

C'est un liquide doué d'une odeur trés irritante ; lorsqu'on le distille, les premiéres portions passent à 120°-130° d'après Cahours, à 115°,2 (corr.) d'après Bruno Rœse, mais la distillation ne tarde pas à le décomposer ; sa densité est de 1,094.

L'ammoniaque le décompose avec énergie en donnant naissance à du carbonate et à du carbamate de propyle accompagnés d'autres produits. L'aniline réagit sur lui à équivalents égaux avec formation de phénylcarbamate de propyle $C^{20}H^{15}AzO^4$. (Rœmer.)

PROPYLXANTHATE DE POTASSIUM NORMAL $C^6H^6(C^2HKS^4O^2)$.

On verse peu à peu du sulfure de carbone dans une solution concentrée de potasse dans l'alcool propylique. Il se forme une masse sirupeuse jaunâtre qui finit par cristalliser ; on purifie ce magma cristallin en le dissolvant dans l'alcool qui l'abandonne par évaporation sous forme d'aiguilles soyeuses.

Lorsqu'on verse dans sa solution de l'acide sulfurique étendu, il se sépare

des gouttelettes oléagineuses qui paraissent être l'acide propylxanthique; celui-ci est très instable. (Rœmer.)

ÉTHERS PROPYLBORIQUES

Form. { Éq.: $(C^6H^6)^3BO^3.3HO$. At.: $(C^3H^7)^3BO^3$.

Syn. : *Borates de propyle.*

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

On le prépare en faisant passer un courant très lent de chlorure de bore dans l'alcool propylique anhydre maintenu à 0°; ce gaz est absorbé et le liquide se sépare en deux couches. La couche supérieure est distillée entre 165° et 180°, puis rectifiée entre 172° et 175°.

C'est un liquide qui possède une odeur éthérée faible et une saveur brûlante; l'eau le décompose. Il bout à 172°-175°; densité à 16° = 0,867. (Cahours.)

ÉTHER DE L'ALCOOL SECONDAIRE

On le prépare en chauffant à 120° en vase clos l'alcool et l'anhydride borique; on opère comme pour le borate d'éthyle.

Il bout à 140° (corr.).

(Councler.)

ÉTHERS PROPYLSILICIQUES

Form. { Éq.: $(C^6H^6)^4Si^2O^4.4HO$. At.: $(C^3H^7)^4SiO^4$.

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

Syn.: *Silicate de propyle normal.*

Préparation. — On fait agir, par petites portions, 17 p. (1 molécule) de chlorure de silicium sur 24 p. (4 molécules) d'alcool propylique anhydre; on soumet le mélange à la distillation, puis à la rectification.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, limpide, bouillant à 225°-227°; densité à 18° = 0,915.

L'eau le décompose en donnant de la silice gélatineuse. Comme dans la préparation de tous les éthers analogues, si l'alcool employé renferme un peu d'eau, on obtient des produits ayant un point d'ébullition très-élevé qui sont des éthers propylsiliciques condensés.

(Cahours.)

Monochlorhydrine silico-propylique[1]. $Si^2(C^6H^7O^2)^3Cl$.

Ce composé prend naissance par l'action de 1 molécule de chlorure de silicium sur 3 molécules de l'éther précédent à la température de 160°. Point d'ébullition = 208°-210°; densité = 0,980.

Dichlorhydrine silico-propylique. $Si^2(C^6H^7O^2)^2Cl^2$.

Elle se forme par l'action du chlorure de silicium sur la monochlorhydrine à 160°, ou sur l'éther silicique lui-même à 170°. Point d'ébullition = 185°-188°; densité = 1,028.

Trichlorhydrine silico-propylique. $Si^2(C^6H^7O^2)Cl^3$.

Elle paraît se former lorsqu'on chauffe la dichlorhydrine avec un excès de chlorure de silicium; on obtient des composés bouillant beaucoup plus bas que 185°, mais elle n'a pas été isolée. (Cahours.)

ÉTHERS PROPYLFORMIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(C^2H^2O^4)$.
At. : $C^3H^7.CHO^2$.

Syn. : *Formiates de propyle.*

L'éther de *l'alcool propylique normal* se forme en petites quantités dans l'action de l'acide oxalique sec sur l'alcool propylique normal par suite du dédoublement de l'acide propyloxalique sous l'influence de la chaleur. (Cahours et Demarçay.)

On le prépare en versant peu à peu 320 p. d'acide sulfurique sur un mélange de 240 p. d'alcool propylique et de 260 p. de formiate de soude sec, distillant et rectifiant le produit distillé après l'avoir neutralisé avec une solution alcaline et desséché sur du chlorure de calcium fondu.

Il bout à 82°,5—83°; à 81° sous la pression de 760 millimètres. (Schumann.) Densité à 0° = 0,9188; à 38° = 0,8761; à 72° = 0,8350. (Pierre et Puchot.)

L'éther de *l'alcool isopropylique* se prépare de même.

Il bout à 65°-67° sous la pression de 740 millimètres. (Cahours et Demarçay.)

1. Pour la théorie de ces composés voir *Éther éthylsilicique* et *Chlorhydrines éthylsiliciques.*

ORTHOFORMIATE TRIISOPROPYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^6H^6)^3C^2O^4.H^2O^2$.
At. : $CH(OC^3H^7)^3$.

On le prépare comme tous les analogues en traitant par le sodium un mélange de chloroforme et d'alcool isopropylique.

Il est insoluble dans l'eau ; il bout à 196°-198°; densité à 23° = 0,879 (Deutsch.)

ÉTHERS PROPYLACÉTIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(C^4H^4O^4)$.
At. : $C^3H^7.C^2H^3O^2$

Syn. : *Acétales de propyle.*

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

On le prépare en distillant 4,5 parties d'acide sulfurique avec 2 parties d'alcool propylique et 4 parties d'acétate de sodium fondu; on opère comme pour l'éther propylformique. (Pierre et Puchot.)

On peut encore le préparer en chauffant pendant trois heures à 100° au réfrigérant ascendant 1 molécule d'iodure de propyle normal avec 2,5 molécules d'acétate d'argent. On distille ; le produit recueilli est distillé de nouveau sur 2 fois son poids d'acétate d'argent, déshydraté sur du carbonate de potasse sec, distillé, déshydraté de nouveau sur de l'anhydride phosphorique et enfin redistillé puis rectifié. (Linnemann).

C'est un liquide bouillant à 101°,98 (corr.) (Linnemann), à 103° (Pierre et Puchot), à 102° (Chancel — Rossi), à 100°,8 (Schumann.) Il se dissout à 16° dans 60 volumes d'eau. Densité à 0° = 0,910 ; à 10° = 0,899 ; à 20° = 0,888 (Pierre et Puchot).

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

L'éther de l'alcool isopropylique se prépare de même.

Il bout à 90°-93°. (Friedel.)

ÉTHER PROPYLTRICHLORACÉTIQUE.

Form. { Éq : $C^6H^6(C^4HCl^3O^4)$.
At. : $C^3H^7.C^2ClO^2$.

On mélange molécules égales d'alcool propylique, d'acide trichloracétique et d'acide sulfurique. Le liquide s'échauffe, puis se trouble; une addition d'eau sépare l'éther sous forme huileuse; on le lave et on le dessèche.

Il bout à 187°.

(A. Clermont.)

ÉTHERS PROPYLPROPIONIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(C^6H^6O^4)$.
At. : $C^3H^7.C^3H^5O^2$.

Syn. : *Propionates de propyle.*

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — 1° On distille 75 parties d'alcool propylique avec 175 parties de propionate de soude desséché et 120 parties d'acide sulfurique en opérant comme pour l'éther propylformique. (Pierre et Puchot.)

2° Dans un mélange bien refroidi de 540 grammes d'acide sulfurique, 1500 grammes d'eau et 254 grammes d'alcool propylique on projette peu à peu et en remuant continuellement 370 grammes de bichromate de potasse finement pulvérisé. L'action terminée, on décante la couche surnageante, on la neutralise et on la rectifie pour séparer l'alcool propylique en excès et un peu d'aldéhyde propylique qui se forme en même temps que l'acide propionique dans l'oxydation de l'alcool propylique. (Pierre et Puchot.)

3° On fait réagir 1 molécule d'iodure de propyle sur 2,5 molécules de propionate d'argent; on suit le mode opératoire qui a été donné en détail à propos de l'éther propylacétique. (Linnemann.)

Propriétés — Liquide incolore, mobile, d'une odeur de poires. Il bout à 124°,5 (Pierre et Puchot) à 122°,4 (Linnemann). Densité à 0° = 0,9022; à 13° = 0,8885; à 51° = 0,8498 à 100° = 0,7944. (Pierre et Puchot.)

L'éther de l'acide α bibromopropionique, $(C^6H^6)C^6H^4Br^2O^4$, bout à 200°-204°; sa densité est de 1,68 à 0° et de 1,57 à 12°. (Philippi et Tollens.)

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

On le prépare comme le précédent.

Il bout à 109°-111° sous la pression de 947mm,7; densité à 0° = 0,9831. (Pibram et Handl.)

ÉTHERS PROPYLBUTYRIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(C^8H^8O^4)$.
At. : $C^3H^7(C^4H^7O^2)$.

Éther dérivé de l'alcool propylique et de l'acide butyrique normaux.

1. On distille l'alcool propylique normal avec un mélange d'acide butyrique normal et d'acide sulfurique. (Berthelot.)

2. On fait réagir l'iodure de propyle normal sur le butyrate normal d'argent, en opérant comme pour l'éther propylacétique. (Linnemann.)

Il bout à 142°,7 sous la pression de 760 millimètres. (Schumann.) Il bout à 143°,42; sa densité à 15° est de 0,8789. (Linnemann.)

Éther dérivé de l'alcool isopropylique et de l'acide butyrique normal.

On l'obtient en petite quantité en chauffant ensemble l'alcool isopropylique et l'acide butyrique normal. (Friedel.)

Pour le préparer, on fait réagir l'iodure d'isopropyle sur le butyrate normal d'argent sec placé dans un mélange réfrigérant; il se dégage beaucoup de propylène. Quand la réaction est apaisée on chauffe à 100° dans un appareil à reflux pendant deux à trois heures. On distille ensuite au bain d'huile et on rectifie le produit distillé, après l'avoir agité avec une solution concentrée de carbonate de soude et l'avoir séché sur du chlorure de calcium fondu.

Il bout à 128°-129° sous la pression de 759 millimètres; sa densité à 0° = 0,8787; à 13° = 0,8652. Densité de vapeur = 4,730 (théorie = 4,501). Indice de réfraction = 1,393. Il est inactif sur la lumière polarisée. (Silva.)

Éther dérivé de l'alcool propylique normal et de l'acide isobutyrique.

On le prépare comme l'éther propylacétique en distillant 180 parties d'alcool propylique normal avec 295 parties d'acide sulfurique et 378 parties de butyrate de potassium sec (obtenu par oxydation de l'alcool butylique de fermentation).

Il bout à 134° sous la pression de 760 millimètres (Schumann); à 135°-137° (Pierre et Puchot); densité à 0° = 0,888.

Éther dérivé de l'alcool isopropylique et de l'acide isobutyrique.

On le prépare comme les précédents.

Il bout à 118°-121° sous la pression de 727 millimètres; densité à 0° = 0,8787. (Pibram et Handl.)

ÉTHERS PROPYLISOVALÉRIQUES

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } C^6H^6(C^{10}H^{10}O^4). \\ \text{At. : } C^3H^7.C^5H^9O^2. \end{cases}$

Syn. : *Isovalérates de propyle.*

ETHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

On le prépare comme l'éther éthylvalérique en distillant 1 partie d'alcool propylique avec 2,5 parties d'isovalérate de potassium sec et 1,5 partie d'acide sulfurique.

Il bout à 157°. Densité à 0° = 0,8862 ; à 10° = 0,8770; à 20° = 0,8390 ; à 100° = 0,7910. (Pierre et Puchot.)

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

On refroidit au moyen d'un mélange de glace et de sel de l'isovalérate d'argent bien sec (50 parties) et on verse dessus peu à peu de l'iodure d'isopropyle (52 parties) également bien refroidi, on adapte de suite à l'appareil un réfrigérant à reflux et on laisse la réaction s'accomplir; il se dégage beaucoup de propylène et une quantité correspondante d'acide isovalérique devient libre. On chauffe alors à 100° pendant deux ou trois heures; ensuite on incline le réfrigérant en sens contraire et on distille. Le produit distillé est agité avec une solution de carbonate de soude, desséché sur du chlorure de calcium fondu et enfin rectifié.

C'est un liquide incolore, très mobile, inactif sur la lumière polarisée. Il bout à 142° sous la pression de 756^{mm}. Densité à 0° = 0,8702 ; à 17° = 0,8538. Densité de vapeur = 5,04 (théorie = 4,90. Indice de réfraction = 1,397. (Silva.)

ÉTHERS PROPYLISOHEPTYLIQUES

Form. { Éq. : $(C^6H^6)C^{14}H^{14}O^4$.
At. : $C^3H^7.C^7H^{13}O^2$.

L'éther *de l'alcool normal* bout à 191°-192°; sa densité est de 0,8635 à 19°.

Celui de l'*alcool secondaire* bout vers 177°; sa densité est de 0,859 à 0°.

On les prépare en abandonnant à lui-même un mélange d'alcool, d'acide isoheptylique et d'acide sulfurique fait en proportions équivalentes, précipitant par l'eau l'éther formé, puis le rectifiant après l'avoir neutralisé et desséché. (Hecht.)

ÉTHERS PROPYLBENZOIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(C^{14}H^6O^4)$.
At. : $C^3H^7.C^7H^5O^2$.

Syn.: *Benzoates de propyle.*

L'éther propylique normal est un liquide épais bouillant à 229°,5 ; sa densité est de 1,0316 à 16°. (Linnemann.)

L'éther de l'alcool isopropylique est visqueux : il bout à 218° sous la pression de 762^{mm}; sa densité est de 1,054 à 0° et de 1,013 à 25°; son indice de réfraction pour les radiations comprises entre le rouge et l'orangé est égal à 1,496. (Silva.) D'après Linnemann, il se décompose à la distillation en acide benzoïque et propylène, et ce serait d'après lui une réaction caractéristique de l'alcool isopropylique.

Ces deux éthers se préparent comme l'éther propylisovalérique par l'action de l'iodure alcoolique sur le sel d'argent.

ÉTHER PROPYLCINNAMIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^6(C^{18}H^8O^4)$.
Form. { At. : $C^3H^8.C^9H^7O^2$.

Syn.: *Cinnamate de propyle.*

L'éther de l'alcool normal bout à 283°-284°.

Il se prépare comme ceux des alcools méthylique et éthylique. (Anschütz et Kinnicutt.)

ÉTHERS PROPYLSULFOCYANIQUES

Form. { Éq. : $C^6H^6(C^2HAzS^2)$.
Form. { At. : $C^2H^7.CAzS$.

L'*éther de l'alcool propylique normal* bout à 163°. (Schmitt.)

Celui de l'*alcool isopropylique* bout à 149°-151° (Henry), à 152°-153°. (Gerlich.) Sa densité est de 0,989 à 0° et de 0,974 à 15°.

On les prépare comme l'éther éthylsulfocyanique.

ÉTHERS PROPYLOXALIQUES

Form. { Éq. : $(C^6H^6)^2(C^4H^2O^8)$.
Form. { At. : $(C^3H^7)^2C^2O^4$.

Syn.: *Oxalates de propyle.*

ÉTHER DE L'ALCOOL PRIMAIRE NORMAL

On distille l'alcool propylique normal avec de l'acide oxalique anhydre : dans le liquide distillé on précipite l'éther par affusion d'eau, la couche éthérée est lavée avec une dissolution de carbonate de soude, séchée sur du chlorure de calcium fondu et rectifiée.

Il bout à 209°-211°; densité à 22° = 1,018.

Il donne par l'ammoniaque en solution aqueuse de l'oxamide, par l'ammoniaque alcoolique de l'oxamate de propyle (voir aux amides).

Lorsqu'on distille avec l'acide oxalique un mélange d'alcool primaire et d'alcool secondaire, l'éther formé est composé presque exclusivement d'éther propylique normal; c'est même un bon moyen de séparer les deux alcools propyliques. (Cahours.)

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

On le prépare comme l'éther de l'alcool normal.

Il bout à 190°. (Erlenmeyer.)

ÉTHER PROPYLSUCCINIQUE

Form. { Éq. : $(C^6H^6)^2C^8H^6O^8$.
At. : $(C^3H^7)^2C^4H^4O^4$.

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

Syn.: *Succinate d'isopropyle.*

On le prépare en versant peu à peu sur du succinate d'argent sec et bien refroidi un mélange également refroidi d'éther anhydre et d'iodure d'isopropyle. On soumet alors le mélange à une ébullition de trois heures dans un appareil à reflux. Le produit brut de la réaction est épuisé, après refroidissement, par l'éther anhydre; celui-ci est distillé et le résidu, après neutralisation et dessiccation, est rectifié à point fixe.

C'est un liquide incolore, visqueux à la température ordinaire, bouillant à 228° sous la pression de 761^{mm}. Densité à $0° = 1,009$; à $18°,5 = 0,907$. Indice de réfraction pour la raie du sodium $= 1,418$. Il est inactif sur la lumière polarisée; son coefficient de dilatation varie en sens différents suivant la température.

(Silva.)

ÉTHERS PROPYLTÉRÉPHTALIQUES

Form. { Éq. : $(C^6H^6)^2C^{16}H^6O^8$.
At. : $(C^3H^7)^2C^8H^4O^4$.

Syn.: *Téréphtalates de propyle. — Éthers propylparaphtaliques.*

On prépare l'éther de l'alcool normal et celui de l'alcool secondaire en faisant réagir l'iodure alcoolique sur le sel d'argent de l'acide téréphtalique ou paraphtalique.

Ils sont tous deux solides et cristallisés en lames brillantes, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Le premier fond à 31°, le second à 55°-56°. (Berger.)

§ IV

ÉTHERS DES ALCOOLS BUTYLIQUES

Les éthers de l'alcool butylique primaire normal sont ceux qui offrent le plus de stabilité. Ceux de l'alcool butylique de fermentation chauffés seuls à 200°-240° se transforment presque entièrement en éthers de l'alcool tertiaire ou triméthylcarbinol. (Eltekow.) Chauffés avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et même acétique, ils subissent une transformation analogue qui est d'autant plus complète que l'acide est plus concentré et qui, en présence d'un très grand excès d'acide, peut être totale. (Freund.) Bouttlerow, qui avait fait antérieurement une observation analogue, attribuait cette formation à la présence de triméthylcarbinol dans l'alcool butylique qu'il employait.

Les éthers de l'alcool butylique secondaire se dédoublent sous des influences très diverses en acide et en butylène, caractère qui leur avait fait donner par Wurtz le nom de chlorhydrate, acétate.... de butylène par opposition aux composés isomères de l'alcool butylique primaire.

Les éthers de l'alcool butylique tertiaire ne sont guère plus stables. Chauffés avec l'eau à 100° en vase clos, ils se dédoublent facilement et presque totalement en acide et en triméthylcarbinol.

ÉTHERS ÉTHYLBUTYLIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^4H^6O^2 — (C^4H^4)C^8H^{10}O^2$.
At. : $C^2H^5.C^4H^9.O$.

Syn.: *Oxydes d'éthyle et de butyle.*

ÉTHER ÉTHYLBUTYLIQUE NORMAL

Préparation. — On fait réagir la potasse alcoolique sur le bromure ou l'iodure de butyle normaux. Cette réaction donne naissance à une forte proportion de butylène (30 p. 100 de la quantité qui correspond à l'alcool employé).

Propriétés. — Cet éther bout à 91°,7 sous la pression de 741^{mm},7. Densité à 0° = 0,7694. (Buttlerow, Lieben et Rossi.)

ÉTHER ÉTHYLISOBUTYLIQUE

(*de l'alcool butylique de fermentation*).

Préparation. — On met en contact l'iodure d'éthyle avec le butylate de

potassium à froid; au bout d'un jour, la réaction est complète. On distille en recueillant les portions qui passent au-dessus de 95°; celles-ci sont traitées par le potassium pour détruire l'alcool entraîné par la distillation, puis distillées à nouveau. (Wurtz.)

Propriétés. — Cet éther bout à 78°-80°. Densité = 0,7507.

ÉTHERS BUTYLIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^8H^{10}O^2$.
{ At. : $(C^4H^9)^2O$.

Syn. : *Éthers butylbutyliques. — Oxydes de butyle.*

ÉTHER BUTYLIQUE NORMAL

Préparation. — On fait réagir dans un appareil à reflux l'iodure de butyle normal sur le butylate normal de potassium. Il se forme comme réaction secondaire une grande quantité de butylène aux dépens de l'iodure de butyle qui se dissocie en hydracide et en carbure. (Lieben et Rossi.)

Propriétés. Il bout à 140°,5 (corr.). Densité à 0 = 0,784; à 20° = 0,7685. (Lieben et Rossi.)

ÉTHER ISOBUTYLIQUE

(*de l'alcool de fermentation*).

Préparation. — 1. On chauffe doucement un mélange fait à parties égales d'alcool butylique de fermentation et d'acide sulfurique concentré, auquel on a ajouté pour éviter la mousse du sulfate de potasse pulvérisé, ou du sulfate de chaux anhydre. Il se dégage aussi de l'isobutylène et quelques-uns de ses homologues supérieurs. (Puchot.)

D'après Norton et Prescott, la préparation de ce corps par ce procédé ne serait pas possible.

2. On distille un mélange d'iodure d'isobutyle et d'isobutylate de potassium. (Wurtz.)

Propriétés. — Il bout à 100°-104° (Wurtz); à 98°. (Puchot.)

ÉTHER BUTYLIQUE SECONDAIRE

Préparation. — On fait réagir l'oxychlorure d'éthylidène sur le zinc-éthyle en présence d'éther anhydre. (Kessel.)

Propriétés. — Il bout à 120°-121°. Densité à 21°-0,756. L'acide iodhydrique fumant le convertit en iodure butylique secondaire.

ÉTHERS BUTYLCHLORHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^8H^8(HCl)$. At. : C^4H^9Cl.

Syn. : *Chlorures de butyle.*

ÉTHER BUTYLCHLORHYDRIQUE PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — L'alcool butylique primaire normal refroidi absorbe les deux tiers de son poids d'acide chlorhydrique sans se colorer, si celui-ci est sec ; on ajoute à cette solution un peu d'acide chlorhydrique dissous dans l'eau et on chauffe en tubes scellés à 105°-110° jusqu'à ce qu'il se soit formé deux couches. La couche supérieure est décantée, séchée sur du chlorure de calcium fondu et rectifiée. (Lieben et Rossi.)

Propriétés. — C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 77°,6 sous la pression de 741mm,3. Densité à 0° = 0,9674 ; à 14° = 0,8972 ; à 20° = 0,8874. (Linnemann.)

ÉTHER ISOBUTYLCHLORHYDRIQUE

(*de l'alcool isobutylique ou alcool butylique de fermentation*).

Préparation. — 1. Il se rencontre parmi les produits de chloruration du butane.

2. On fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'alcool butylique de fermentation en la saturant de ce gaz pur et sec et chauffant ensuite à 100°.

3. On fait réagir sur l'alcool butylique de fermentation l'oxychlorure de phosphore. (Wurtz.)

On le purifie comme le chlorure de butyle normal.

Propriétés. — Il bout à 68°,5 (Linnemann), à 70° (Wurtz). Densité à 0° = 0,8953 ; à 27°,8 = 0,8281. (Pierre, Puchot.)

ÉTHER BUTYLCHLORHYDRIQUE TERTIAIRE

(*du triméthylcarbinol*).

Préparation. — 1. On fait réagir le perchlorure de phosphore sur le triméthylcarbinol.

2. On sature l'isobutylène d'acide chlorhydrique sec ; on chauffe ensuite à 200° en tubes scellés (Salessky) ; par suite d'une transposition moléculaire, c'est l'éther chlorhydrique tertiaire qui prend naissance. (Le Bel.)

3. Il prend naissance quand on chauffe à 100° l'éther isobutylchlorhydrique avec un grand excès d'acide chlorhydrique. (Eltekow.)

4. On fait réagir, en refroidissant énergiquement, 17 grammes de chlorure d'iode sur 24 grammes d'iodure d'isobutyle; on ajoute de l'eau au produit de la réaction; on isole par distillation fractionnée le chlorure tertiaire qui prend naissance en même temps que le chlorure secondaire ou primaire. (Linnemann.)

Propriétés. — Cet éther bout à 50°-52° (Boutlerow); à 54°-56°. (Puchot.)

ÉTHERS BUTYLBROMHYDRIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)HBr$. At. : C^4H^9Br.

Syn. : *Bromures de butyle.*

ÉTHER BUTYLBROMHYDRIQUE PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — Il se prépare comme l'éther chlorhydrique correspondant, mais en chauffant d'abord à 80° à la pression ordinaire, puis à 100° en tubes scellés. (Linnemann.)

Propriétés. — Il bout à 99°,88 (corr.). Densité à 0° = 1,305; à 20° = 1,279; à 40° = 1,257. Chauffé avec le brome à 150° en vase clos, il donne un bromure $C^8H^8Br^2$ bouillant à 166°-167°, comme le bromure d'éthylvinyle de Wurtz. (Linnemann.)

ÉTHER ISOBUTYLBROMHYDRIQUE

(*de l'alcool isobutylique ou alcool butylique de fermentation*).

Préparation. — 1. On fait réagir le phosphore sur l'alcool isobutylique mélangé de brome, en pratiquant une série d'opérations successives portant sur de petites quantités, afin d'éviter l'inflammation du phosphore. On distille ensuite en dirigeant les vapeurs dans l'eau; l'acide bromhydrique s'y dissout, l'éther tombe au fond; on le recueille et on le rectifie sur du chlorure de calcium fondu. (Wurtz.)

2. La réaction précédente donne naissance à une certaine quantité de butylène. Il vaut mieux le préparer comme le bromure primaire normal et l'isoler par des distillations fractionnées. (Chapmann et Smith.)

Propriétés. — Il bout à 90°,5 (Pierre); à 92°,33 (corr.) (Linnemann). Densité à 0° = 1,249; à 16° = 1,274. Chauffé à 160° en vase clos avec du brome en présence de traces d'iode, il donne le bromure $C^8H^4Br^6$ fusible à 108°-109° et correspondant au chlorure obtenu par Prunier à l'aide du chlore et de l'iodure butylique secondaire. (Mertz et Weith.)

ÉTHER BUTYLBROMHYDRIQUE TERTIAIRE

(*du triméthylcarbinol*).

Préparation. — Il se forme comme le chlorure correspondant quand on chauffe l'éther isobutylbromhydrique seul à 240° (Eltekow), ou en présence d'un excès d'acide bromhydrique à 100° (Freund); ou bien encore quand on chauffe une solution d'acide bromhydrique concentrée (D = 1,7), que l'on a saturée d'isobutylène. (Bakhuis, Roozeboom.)

Propriétés. — Il bout à 72° sous la pression de 771mm,5. Densité à 20° = 1,215. Sa densité de vapeur prise de 100° à 300° diminue à mesure que la température s'élève, en même temps la quantité de vapeur dissociée augmente. (Bakhuis, Roozeboom.)

ÉTHERS BUTYLIODHYDRIQUES

Form. { Éq. : (C^8H^8) HCl.
       { At. : C^4H^9Cl.

Syn. : *Iodures de butyle.*

ÉTHER BUTYLIODHYDRIQUE PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — 1. Il se prépare comme l'éther chlorhydrique correspondant.

2. On obtient un plus grand rendement en faisant réagir l'iode et le phosphore sur l'alcool butylique normal; seulement il faut employer de grandes précautions en ajoutant l'iode et attendre, avant chaque addition de ce corps, que la réaction causée par l'addition précédente soit calmée. (Linnemann.)

Propriétés. — Cet éther bout à 129°,6, à la pression de 738mm. Sa densité est de 1,643 à 0°, et de 1,60 à 16°. (Linnemann.) Il se prête mieux que les autres éthers halogènes aux doubles décompositions avec les sels d'argent.

ÉTHER ISOBUTYLIODHYDRIQUE

(*de l'alcool butylique de fermentation*).

Préparation. — On le prépare difficilement par l'action de l'iodure de phosphore, c'est-à-dire de l'iode et du phosphore rouge, sur l'alcool isobutylique; il vaut mieux faire bouillir ce dernier avec 4 fois son volume d'acide iodhydrique concentré (D = 1,8) pendant une demi-heure. L'éther est isolé et séparé par distillation fractionnée des iodures secondaire et surtout tertiaire qui prennent simultanément naissance. (Chapman et Smith.)

Propriétés. — Il bout à 120° (corr.). Densité à $0° = 1,64$; à $19°,5 = 1,60$. (Linnemann.)

Chauffé avec de la potasse alcoolique, il donne peu d'éther éthylbutylique, mais une grande quantité d'isobutylène.

Traité par un courant de chlore sec à basse température, il donne naissance à toute une série de produits de substitution, depuis C^8H^8Cl jusqu'à $C^8H^2Cl^8$. Un seul, le chlorure $C^8H^4Cl^6$, a été isolé : il bout à 140°-148° sous la pression de 40-50mm. (Prunier.)

Chauffé avec du cyanate d'argent, puis additionné de potasse, il fournit non de l'isobutylamine, mais de la triméthylcarbinolamine.

Il sert à préparer le triméthylcarbinol, car, sous des influences très diverses, il se transforme dans l'éther iodhydrique de cet alcool. (Chapman et Smith.)

ÉTHER BUTYLIODHYDRIQUE SECONDAIRE

(*de l'éthylméthylcarbinol*).

Formation. 1. — On chauffe l'éther chloré avec une solution saturée d'acide iodhydrique, en vase clos, à 140°. (Lieben.)

2. On fait passer un courant de butylène normal dans une solution d'acide iodhydrique saturée à 0°. Le butylène est absorbé avec une grande énergie et il se forme deux couches; la couche supérieure est recueillie, lavée avec une solution alcaline faible, séchée sur du chlorure de calcium fondu et rectifiée. (Wurtz — De Luynes.)

Préparation. — On le prépare en réduisant l'érythrite par l'acide iodhydrique.

On introduit dans une cornue tubulée, reliée à un appareil de condensation, 30 grammes d'érythrite fondue; on verse par la tubulure 350 à 400 grammes d'acide iodhydrique fumant ($D = 1,99$) et on distille. La couche huileuse qui se dépose au fond du récipient est lavée à la potasse, agitée avec du mercure pour achever de la décolorer, séchée sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifiée. Pour réduire la proportion d'acide employé on peut ajouter un peu de phosphore rouge au mélange d'érythrite et d'acide; sous l'influence de l'iode mis en liberté, il se reforme sans cesse de l'acide iodhydrique; la conduite de l'opération est même facilitée. (De Luynes.)

Propriétés. — Il bout à 117°-118° (De Luynes); à 119°-120°. (Lieben.) Densité à $0° = 1,632$; à $20° = 1,6$; à $50° = 1,584$. Densité de vapeur $= 6,597$ à 202°; $= 6,517$ à 241°. Coefficient moyen de dilatation $= 0,009988$ de 0° à 10°; 0,020316 de 0° à 20°; 0,101249 de 0° à 90°. La lumière le décompose avec mise en liberté d'iode.

Le chlore et le brome donnent naissance au chlorure et au bromure de butylène $C^8H^8Cl^2$ et $C^8H^8Br^2$. La potasse alcoolique l'attaque vivement avec formation d'iodure de potassium et d'isobutylène. (De Luynes.)

ÉTHER BUTYLIODHYDRIQUE TERTIAIRE

(*du triméthylcarbinol*).

Préparation. — 1. On chauffe à 100° le triméthylcarbinol saturé d'acide iodhydrique. (Boutlerow.)

2. On fait absorber par une solution saturée d'acide iodhydrique l'isobutylène qu'on obtient en chauffant l'iodure d'isobutylène avec de la potasse alcoolique ; on chauffe ensuite à 100°. Cette préparation est calquée sur celle du chlorure et du bromure tertiaire.

3. Il se forme encore, à l'instar du chlorure et du bromure tertiaire, quand on chauffe l'iodure isobutylique, soit seul à 230°-240°, soit avec un grand excès d'acide iodhydrique à 100°.

Propriétés. — Il est plus dense que l'eau. Il bout à 98°-99°. Il se décompose partiellement sous l'influence de l'eau en acide iodhydrique et triméthylcarbinol dès la température ordinaire, à 100° la décomposition s'effectue rapidement et en totalité; l'oxyde d'argent humide agit de même. Chauffé avec la potasse alcoolique, l'oxyde d'argent sec, le zinc en poudre, il se dissocie en iode et isobutylène; l'oxyde de zinc donne lieu dans ces conditions à la formation d'isotributylène. (Markownikoff.)

ÉTHERS BUTYLSULFHYDRIQUES ACIDES

Form. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. : } (C^8H^8)\,H^2S^2. \\ \text{At. : } C^4H^9.HS. \end{array} \right.$

Syn. : *Mercaptans butyliques.* — *Acides butylsulfhydriques.*

MERCAPTAN BUTYLIQUE PRIMAIRE NORMAL.

Préparation. — On fait réagir des solutions alcooliques d'iodure butylique primaire normal et de sulfhydrate de potassium, on distille, on précipite l'éther par affusion d'eau dans le produit distillé; on dessèche et on rectifie. (Grabowski et Saytzeff.)

Propriétés. — Il bout à 97°-98°. Densité à 0° = 0,858 ; à 16° = 0,843. L'acide azotique le transforme en acide butylsulfureux.

MERCAPTAN ISOBUTYLIQUE

(*de l'alcool isobutylique ou alcool butylique de fermentation*).

Préparation. — On distille ensemble des solutions concentrées de sulfhydrate

de potassium et d'isobutylsulfate de potassium. On dessèche et on rectifie entre 85° et 95°. (Humann.)

Propriétés. — Il bout à 88°. Densité à 11°,5 = 0,848.

Il donne dans les solutions alcooliques des sels de plomb, de cuivre, de mercure, d'argent, des précipités blanchâtres de mercaptides de ces métaux. Oxydé par l'acide azotique à 1,30 de densité, il fournit de l'acide isobutylsulfureux. (Humann, Mylins.)

MERCAPTAN BUTYLIQUE SECONDAIRE

Préparation. — Il se prépare comme le précédent, en employant l'iodure dérivé de l'érythrite. (Reymann.)

Propriétés. — Il bout à 84°-85°. Il possède une odeur d'assa-fœtida. Densité à 17° = 0,8299. Les mercaptides de mercure, d'argent et de cuivre s'obtiennent par double décomposition comme ceux du mercaptan isobutylique; celui de mercure est en cristaux fusibles à 189°. (Reymann.)

ÉTHERS BUTYLSULFHYDRIQUES NEUTRES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)^2H^2S^2$. / At. : $(C^4H^9)^2S$.

Syn. : *Monosulfures de butyle.*

ÉTHER BUTYLSULFHYDRIQUE PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — On distille du monosulfure de potassium en solution alcoolique avec de l'iodure de butyle primaire normal; on dessèche, on rectifie. (Saytzeff.)

Propriétés. — Il bout à 182°. Densité = 0,8523 à 0°; à 16° = 0,838. (Saytzeff et Grabowski.) Oxydé par l'acide azotique ordinaire (D = 1,3), il fournit l'oxysulfure $(C^8H^8)^2S^2O^2$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 32°; par l'acide azotique fumant c'est la butylsulfine $(C^8H^8)^2H^2S^2O^4$ qui prend naissance; elle constitue des cristaux plats, fusibles à 43°,5, que l'hydrogène naissant transforme en mercaptan butylique. (Grabowski.)

ÉTHER ISOBUTYLSULFHYDRIQUE

(de l'alcool isobutylique ou alcool butylique de fermentation).

Il se prépare comme le précédent,

Il bout à 172°-173°, sous la pression de 747^{mm}. Densité à 10° = 0,8363.

Oxydé par l'acide azotique concentré (D = 1,4), il fournit l'oxysulfure d'isobutyle $(C^8H^8)^2H^2S^2O^2$ qu'on extrait au moyen de l'éther; par l'évaporation de

l'éther il se dépose sous forme d'aiguilles prismatiques fusibles à 40°. (Grabowski, Saytzeff, Mylius.)

ÉTHER BUTYLSULFHYDRIQUE SECONDAIRE

Il se prépare comme les deux précédents.

Il bout à 165°; il possède une odeur d'ail. Densité à 23° = 0,8314. Chauffé avec l'iodure de méthyle, il donne un certain nombre de produits parmi lesquels on rencontre l'iodure de méthyldibutylsulfine accompagné d'iodure de triméthylsulfine. (Reymann.)

$$\underbrace{2(C^8H^8)^2H^2S^2}_{\text{Étherbutylsulfhydrique.}} + \underbrace{4(C^2H^2)HI}_{\text{Éther méthyliodhydrique.}} = \underbrace{[(C^2H^3)(C^8H^9)^2]S^2.I}_{\text{Iodure de méthyldibutylsulfine.}} + \underbrace{(C^2H^3)^3S^2I}_{\text{Iodure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{2C^8H^9I}_{\text{Éther butyliodhydrique.}}$$

ÉTHERS BUTYLAZOTEUX

Form. { Éq. : $(C^8H^8)AzO^3.H^0$.
At. : $C^4H^9.AzO^2$.

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE

Syn. : *Azotite d'isobutyle.*

Préparation. — On dirige dans l'alcool isobutylique bien refroidi un courant de vapeurs nitreuses; on lave le liquide avec de l'eau, puis avec une solution alcaline faible; enfin on distille. Le rendement est très faible par suite de l'oxydation d'une très grande partie de l'alcool butylique.

Propriétés. — Il bout à 67°, mais en se décomposant partiellement.

Densité à 0° = 0,8944; à 16° = 0,8771. Respiré, il cause de l'agitation et de violents maux de tête.

(Chapman et M. Smith.)

ÉTHERS BUTYLAZOTIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)AzO^5HO$.
At. : $C^4H^9.AzO^3$.

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE

Syn. : *Azotate d'isobutyle.*

Préparation. — 1. On mélange 2 volumes d'acide sulfurique concentré et 1 volume d'acide azotique de densité = 1,4; dans ce liquide, refroidi par un mélange de glace et de sel, on verse goutte à goutte, et en agitant, 1 volume d'alcool iso-

butylique. L'éther formé se réunit au fond du vase ; on le lave avec une solution alcaline faible ; on le rectifie.

2. On fait réagir l'iodure de butyle sur l'azotate d'argent mélangé d'un peu d'urée. On distille et on rectifie. Il est bon de n'opérer que sur de petites quantités à la fois.

Propriétés. — Il bout à 123°. Densité à 0° = 1,0384 ; à 16° = 1,020.

Il agit physiologiquement comme l'éther isobutylazoteux. (Chapman et M. Smith).

ACIDES BUTYLSULFUREUX ISOMÉRIQUES

Form. { Éq.: $(C^8H^8)S^2H^2O^6$. At.: $C^4H^{10}.SHO^3$.

Syn. : *Acides butylsulfoniques.*

ACIDE BUTYLSULFUREUX PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — On oxyde le mercaptan butylique normal par l'acide azotique de densité = 1,4; on chasse l'excès d'acide azotique par évaporation au bain-marie; on sature par le carbonate de plomb. Le sel de plomb est ensuite dissous dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré; la solution filtrée est évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide.

Propriétés. — C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, saturé par les oxydes métalliques, s'il donne des sels bien définis, tels que les suivants : $(C^8H^8)S^2HNaO^6$—$(C^8H^8)S^2HCaO^6+H^2O^2$—$(C^8H^8)S^2HBaO^6+HO$—$(C^8H^8)S^2HPbO^6$ — $(C^8H^8)S^2HCuO^6 + 5HO$. Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool faible. (Grabowski.)

ACIDE ISOBUTYLSULFUREUX

Il se prépare comme le précédent par l'oxydation du mercaptan isobutylique. C'est un sirop incristallisable dont on connaît les sels suivants: $(C^8H^8)S^2HAgO^6$ — $(C^8H^8)S^2HBaO^6$: ils sont cristallisés, solubles dans l'eau et l'alcool; on les prépare comme ceux de l'acide butylsulfureux normal. (Mylius.)

Chlorure isobutylsulfureux.

Lorsqu'on fait réagir sur l'isobutylsulfite de potassium le pentachlorure de phosphore, on obtient le *chlorure isobutylsulfureux* $(C^8H^8)S^2HClO^4$, liquide incolore, plus dense que l'eau, distillable vers 190°, émettant des vapeurs très irritantes. (Pauly.)

Ce dérivé, traité par l'eau et la poudre de zinc, donne le sel de zinc de l'*acide isobutylsulfinique* $(C^8H^8)S^2H^2O^4$; ce sel cristallise de l'alcool chaud en

lames blanches, nacrées, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, beaucoup plus dans ces liquides bouillants ; on en extrait l'acide en le traitant par l'acide sulfurique pris en quantité calculée, et agitant avec de l'éther. C'est un liquide sirupeux incristallisable, très soluble dans l'eau. (Pauly.)

ÉTHERS BUTYLSULFURIQUES ACIDES

Form. { Éq.: $(C^8H^8)S^2H^2O^8$. At. : $C^4H^9.SHO^4$.

Syn.: *Acides butylsulfuriques.*

ACIDE BUTYLSULFURIQUE PRIMAIRE NORMAL

On prépare son sel de baryum $(C^8H^8)S^2HBaO^8 + HO$ comme l'éthylsulfate de baryum. Celui-ci, traité par une quantité calculée d'acide sulfurique donne un liquide sirupeux qui est probablement l'acide butylsulfurique. (Lieben et Rossi.)

ACIDE ISOBUTYLSULFURIQUE

On prépare son sel de baryum comme celui de l'acide éthylsulfurique. On prépare comme les éthylsulfates correspondants, c'est-à-dire directement ou par double décomposition au moyen du sel de baryum, les butylsulfates suivants : $(C^8H^8)S^2HBaO^8 + H^2O^2$ — $(C^8H^8)S^2HCaO^8$ lames hexagonales — $(C^8H^8)S^2HKO^8$ paillettes nacrées. Ces sels sont très solubles dans l'eau; on peut en retirer l'acide en les traitant par une quantité calculée d'acide sulfurique, mais il n'est pas connu avec plus de certitude que l'acide butylsulfurique normal.

ÉTHERS BUTYLCARBONIQUES

Form. { Éq.: $(C^8H^8)^2C^2H^2O^6$. At. : $(C^4H^9)^2CO^3$.

Syn. : *Carbonates de butyle.*

ÉTHER BUTYLCARBONIQUE PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — On fait réagir le carbonate d'argent sur l'iodure de butyle normal. Il se forme comme produits accessoires de la réaction de l'acide carbonique, du butylène, de l'alcool butylique et de l'éther butylique :

$$4\,C^8H^9I + 2\,C^2Ag^2O^6 = 4\,AgI + 2\,C^2O^4 + C^8H^8 + C^8H^{10}O^2 + (C^8H^8)\,C^8H^{10}O^2.$$

On distille et on rectifie. (Linnemann.)

Propriétés. — Il bout à 207° sous la pression de 740^{mm}. Densité à $0° = 0,9407$; à $20° = 0,9244$. (Lieben et Rossi.)

ÉTHER ISOBUTYLCARBONIQUE

Préparation. — 1. On chauffe à 100° pendant deux jours de l'iodure d'isobutyle avec du carbonate d'argent bien sec. On distille le contenu des tubes en recueillant ce qui passe au-dessus de 180°; on rectifie. (Wurtz.)

2. On mélange du chlorure de cyanogène liquide et de l'alcool isobutylique; la réaction, très lente à froid, est très rapide quand on chauffe le mélange à 100° en tubes scellés. Après refroidissement, on soumet le liquide à une première distillation : ce qui passe au-dessous de 220° renferme l'éther isobutylcarbonique, ce qui passe au-dessus est de l'uréthane isobutylique; on rectifie de nouveau le liquide qui a distillé au-dessous de 220°.

L'équation suivante rend compte de ces réactions :

$$\underbrace{4C^8H^{10}O^2}_{\text{Alcool isobutylique.}} + \underbrace{2C^2AzCl}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} + \underbrace{H^2O^2}_{\text{Eau.}} = \underbrace{(C^8H^8)HCl}_{\text{Éther isobutylchlorhydrique.}} + \underbrace{C^{10}H^{11}AzO^4}_{\text{Uréthane isobutylique.}} + \underbrace{(C^8H^8)C^2H^2O^6}_{\text{Éther isobutylcarbonique.}} + \underbrace{AzH^4Cl}_{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}$$

La formation de chlorhydrate d'ammoniaque est d'autant plus considérable que l'alcool isobutylique renferme plus d'eau.

(Humann.)

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 190°,3. Densité à 15° = 0,919. Indice de réfraction = 1,4048. (Bruno, Roese.)

ÉTHER MÉTHYLISOBUTYLCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)(C^8H^8)C^2H^2O^6$.
At. : $CH^3.C^4H^9.C^2O^3$.

Préparation. — On l'obtient par la réaction de l'éther méthylchlorocarbonique sur l'alcool isobutylique, ou réciproquement par celle de l'éther butylchlorocarbonique sur l'alcool méthylique :

$$(C^2H^2)C^2HClO^4 + C^8H^{10}O^2 = (C^8H^8)(C^2H^2)C^2H^2O^6 + HCl$$
$$(C^8H^8)C^2HClO^4 + C^2H^4O^2 = (C^2H^2)(C^8H^8)C^2H^2O^6 + HCl$$

Propriétés. — Il bout à 143°,6 (corr.). Densité à 27° = 0,951. Indice de réfraction = 1,3922. (Bruno, Roese.)

ÉTHER ÉTHYLISOBUTYLCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)(C^8H^8)C^2H^2O^6$.
At. : $C^2H^5.C^4H^9.CO^3$.

On le prépare comme le précédent.

Il bout à 160°,1 (corr.). Densité à 27° = 0,951. Indice de réfraction = 1,3965. (Bruno, Roese.)

ÉTHER ISOBUTYLORTHOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^8H^8)^4C^2O^4.4HO$.
At. : $C(OC^4H^9)^4$.

On le prépare par le procédé de Bassett (V. Éther éthylorthocarbonique).

Il bout à 245°. Densité à 8° = 0,900. (Bruno, Rœse,)

ÉTHER ISOBUTYLCHLOROCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^2HClO^4$.
At. : $C^4H^9.CClO^2$.

On l'obtient comme l'éther éthylchlorocarbonique au moyen de l'alcool isobutylique et de l'oxychlorure de carbone. (Mylius.)

Il bout à 128°,8. Densité à 15° = 1,053. (Bruno, Rœse.)

ETHERS BUTYLTHIOCARBONIQUES

ÉTHERS BUTYLMONOTHIOCARBONIQUES

(*de l'acide monothiocarbonique dissymétrique*).

Les deux éthers éthylisobutylmonothiocarboniques isomériques $(C^4H^4)(C^8H^8)C^2H^2S^2O^4$ (*sulféthyldioxycarbonate de butyle* et *sulfobutyldioxycarbonate d'éthyle*) ont été traités avec les éthers éthylthiocarboniques.

ÉTHERS BUTYLDITHIOCARBONIQUES

Éther isobutyldithiocarbonique acide $(C^8H^8)C^2H^2S^4O^2$ (*acide butylxantique*).

On ne connaît que son sel de potassium $(C^8H^8)C^2HKS^4O^2$.

Préparation du sel de potassium. — On ajoute du sulfure de carbone à une solution sirupeuse de potasse dans l'alcool isobutylique, en refroidissant pendant qu'on effectue le mélange. On obtient une bouillie cristalline qu'on exprime et qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

Le sel de sodium se prépare d'une manière analogue.

Propriétés. — Il constitue des aiguilles jaunâtres solubles dans l'eau, l'alcool et l'alcool éthéré. Distillé, il donne de l'oxyde de carbone, de l'éther butylsulfhydrique et du sulfure de potassium.

Le sel de sodium jouit de propriétés analogues.

(Mylius.)

Éther isobutyldithiocarbonique neutre $(C^8H^8)^2C^2H^2S^4O^2$ (*Butylxanthate de butyle*).

Préparation. On chauffe à 100° de l'iodure d'isobutyle avec de l'isobutylxanthate de potassium. Le liquide décanté est additionné d'eau; le produit huileux qui se sépare est rectifié.

Propriétés. Liquide jaune, bouillant à 247°-250°. Densité à 12° = 1,009. (Mylius.)

Éther isobutyléthyldithiocarbonique $(C^8H^8)(C^4H^4)C^2H^2S^4O^2$ (*Butylxanthate d'éthyle*).

Il se prépare comme le précédent, au moyen de l'iodure d'éthyle et du butylxanthate de potassium.

Liquide jaune, d'odeur désagréable. Il bout à 227°-228°. Densité à 17° = 1,003. (Mylius.)

Éther isobutylamyldithiocarbonique $(C^8H^8)(C^{10}H^{10})C^2H^2S^4O^2$ (*Butylxanthate d'amyle*).

On le prépare comme les deux précédents au moyen de l'iodure d'amyle et de l'isobutylxanthate de potassium et en chauffant à 140° au lieu de 100°.

Il bout à 265°-270°, mais en se décomposant partiellement. (Mylius.)

ÉTHERS BUTYLTRITHIOCARBONIQUES

(*de l'acide sulfocarbonique proprement dit*).

Éther isobutyltrithiocarbonique acide $(C^8H^8)C^2H^2S^6$. (*Acide butylsulfocarbonique*).

On ne le connaît qu'à l'état de sel de sodium $(C^8H^8)C^2HNaS^6$.

Préparation. — On mélange du sulfure de carbone avec du butylmercaptide de sodium.

$$C^2S^4 + (C^8H^8)HNaS^2 = (C^8H^8)C^2HNaS^6$$

Ces deux corps s'unissent directement avec élévation de température. On fait recristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — C'est un sel jaune qui se présente sous forme d'aiguilles mamelonnées; il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

L'eau le décompose à 100° en bicarbonate de sodium, hydrogène sulfuré et mercaptan. L'acide sulfurique sépare de sa solution une matière huileuse qui est peut-être l'acide butyltrithiocarbonique (Mylius).

Éther isobutyltrithiocarbonique neutre $(C^8H^9)^2C^2H^2S^6$ (*Éther isobutylsulfocarbonique*).

Préparation. — On chauffe à 100° d'abord, puis pendant quelques instants à 130° de l'iodure d'isobutyle avec du sulfocarbonate de potassium. Il se forme plusieurs réactions secondaires qui affaiblissent considérablement le rendement.

Propriétés. — Liquide jaune orangé, bouillant à 285°-289°. (Mylius.)

ÉTHERS BUTYLBORIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^9)^3BoO^3.3HO$.
At. : $(C^4H^9)^3BoO^3$.

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE

Préparation. — On chauffe l'alcool isobutylique avec de l'anhydride borique à 160° en vase clos. On rectifie à deux reprises le contenu des tubes.

Propriétés. — C'est un liquide limpide, mobile, brûlant avec une flamme verte. Il bout à 212°. L'eau le décompose peu à peu.
(Counder.)

ÉTHERS BUTYLSILICIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^9)^4Si^2O^4.4HO$.
At. : $(C^4H^9O)^4Si$.

ÉTHER DE L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE

Préparation. — On verse lentement 89 grammes d'alcool isobutylique bien déshydraté sur 51 grammes de chlorure de silicium. Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et la température s'abaisse. La réaction terminée on ajoute 4 à 5 grammes d'alcool isobutylique et l'on distille enrecueillant ce qui passe au-dessus de 250°. On rectifie de nouveau. (Cahours.)

Propriétés. — Liquide incolore, très mobile et très réfringent. Il distille entre 256° et 260°; sa densité est de 0,953 à 15°. Il se décompose lentement à l'air humide avec dépôt de silice gélatineuse. Il réagit sur le chlorure de silicium, en donnant probablement des chlorhydrines siliciques, mais celles-ci n'ont pas été étudiées. (Cahours.)

ÉTHERS BUTYLFORMIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^2H^2O^4$.
At. : $C^4H^9.CH^3O$.

ÉTHER BUTYLFORMIQUE PRIMAIRE NORMAL

On le prépare comme le suivant.

Il bout à 104°-105° sous la pression de 739 millimètres, sa densité à 0° est égale à 0,9058. (Pribram et Handl.)

ÉTHER ISOBUTYLFORMIQUE

(de l'alcool isobutylique ou alcool butylique de fermentation).

Préparation. — 1. On distille au bain d'huile un mélange fait en proportions équivalentes de formiate et d'isobutylsulfate de potassium. (Wurtz.)

2. On met ensemble dans une cornue spacieuse 300 grammes d'alcool isobutylique et 275 grammes de formiate de sodium sec; on verse sur ce mélange, par petites quantités à la fois et en agitant, 310 grammes d'acide sulfurique. La réaction terminée, on remet dans la cornue le produit qui a distillé par suite de l'élévation de la température; on précipite l'éther par affusion d'eau; on le sépare, on l'agite avec du carbonate de chaux, on le déshydrate sur du chlorure de calcium fondu, enfin on le rectifie. (Pierre et Puchot.)

Propriétés. — Liquide d'une odeur agréable, bouillant à 98°,5 (Pierre et Puchot); à 97°,9 (Schumann).

Densité à 0° = 0,8845, à 34° = 0,8500.

ORTHOFORMIATE TRIISOBUTYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^8H^8)^3C^2H^2O^4,H^2O^2$.
At. : $CH(OC^4H^9)^3$.

On traite par du sodium un mélange d'alcool isobutylique et de chloroforme, en opérant comme pour l'éther éthylique correspondant.

Ce composé est insoluble dans l'eau; il bout à 220°-222°. Sa densité est égale à 0,861. (Deutsch.)

ÉTHERS BUTYLACÉTIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^4H^4O^4$.
{ At. : $C^4H^9.C^2H^3O^2$.

ETHER BUTYLACÉTIQUE PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — On chauffe au bain-marie, en tubes scellés, pendant trois heures environ, une molécule d'iodure de butyle normal avec deux molécules d'acétate d'argent. On distille l'éther avec de l'eau (afin de décomposer les traces d'acétate tertiaire qui pourrait s'être formé); on lave avec une solution alcaline faible la couche éthérée qui s'est rassemblée dans le récipient, on la déshydrate une première fois sur du chlorure de calcium fondu, et une deuxième sur de l'anhydride phosphorique. On rectifie de nouveau.

Propriétés. — C'est un liquide très mobile; il possède une odeur d'éther acétique; il se dissout dans 90 parties d'eau. Il bout à 124°,36 (corr.); à 125°,1 sous la pression de 740 millimètres. Densité à 0° = 0,9; à 23° = 0,8768.

(Linnemann — Linnemann et de Zotta — Lieben et Rossi.)

ÉTHER ISOBUTYLACÉTIQUE

(*De l'alcool isobutylique ou alcool butylique de fermentation.*)

Préparation. — 1. On chauffe pendant quelques heures au bain-marie en tubes scellés de l'acétate d'argent bien exempt d'acide acétique avec de l'iodure d'isobutyle. (Würtz.)

2. On distille au bain d'huile un mélange d'acétate et d'isobutylsulfate de potassium. (Würtz.)

Ces corps sont employés en proportions équivalentes et dans un état aussi sec que possible.

3. On fait réagir 4 parties d'acide sulfurique sur 2 parties d'alcool isobutylique et 3 parties d'acétate de sodium fondu, en opérant comme pour l'éther butylacétique normal. (Pierre et Puchot.)

4. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans un mélange d'alcool isobutylique et d'acide acétique cristallisable. On sépare l'éther par affusion d'eau. (Chapman et Smith.)

L'éther est purifié comme celui de l'alcool butylique normal.

Propriétés. — Il bout à 113°-114° (Würtz); à 116°,3 sous la pression de 760 millimètres (Schumann). Densité à 0° = 0,9052; à 10° = 0,8950; à 20° = 0,8846.

ÉTHER BUTYLACÉTIQUE SECONDAIRE

(*Acétate de butylène*).

Préparation. — On introduit dans un tube en verre vert épais 20 grammes d'acétate d'argent cristallisé; on effile le tube en entonnoir, on y verse 20 grammes d'iodure de butyle secondaire et l'on ferme rapidement. Une réaction énergique se manifeste; lorsque le tube est refroidi on l'ouvre, on le chauffe très légèrement pour faire dégager le butylène et l'on distille le résidu au bain d'huile. L'éther est lavé avec une solution alcaline faible et déshydraté sur du chlorure de calcium. (De Luynes.)

Propriétés. — Il bout à 111°-113° sous la pression de 743 millimètres. Densité à $0=0^{o},8920$. (De Luynes.)

ÉTHER BUTYLACÉTIQUE TERTIAIRE

(*Du triméthylcarbinol.*)

Préparation. — 1. On fait réagir l'éther iodhydrique du triméthylcarbinol sur l'acétate d'argent. (Wurtz.)

2. On chauffe au bain-marie, en vase clos, de l'acétate d'argent et de l'iodure d'isobutyle en présence d'un excès d'acide acétique cristallisable. Par suite d'une transformation isomérique, c'est l'acétate tertiaire qui prend naissance; l'acide acétique en excès agit ici comme le font les hydracides sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique de l'alcool isobutylique. (Würtz — Boutlerow.)

3. Sur la quantité d'oxyde d'argent humide que l'on obtient en précipitant par la potasse 50 grammes d'azotate d'argent, on laisse tomber lentement un mélange formé de 30 grammes d'iodure d'isobutyle et de 20 grammes d'acide acétique criatallisable; ensuite on chauffe à 100° au réfrigérant ascendant. On ajoute de l'eau au produit brut de la réaction; il se sépare un mélange de triméthylcarbinol et de son acétate qu'on sépare l'un de l'autre par distillation fractionnée.

Quand on substitue le bromure d'isobutyle à l'iodure, on emploie l'oxyde de mercure.

Le chlorure d'isobutyle se prête beaucoup moins bien à cette réaction (Linnemann.)

Propriétés. — Il bout à 93°-96°. L'eau de baryte le saponifie complètement à 100°. Il est moins dense que l'eau et y est assez soluble.

(Boutlerow.)

ÉTHER ISOBUTYLTRICHLORACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^4HCl^3O^4$.
At. : $C^4H^9.C^2Cl^3O^2$.

Préparation. — 1. On fait digérer au bain-marie 2 molécules d'acide trichloracétique, 2 molécules d'acide isobutylique et 1 molécule d'acide sulfurique. On distille ensuite.

2. On mélange l'acide et l'alcool, en opérant comme il a été indiqué pour l'éther éthyltrichloracétique. (A. Clermont.)

Propriétés. — Liquide incolore, plus dense que l'eau, bouillant à 187°-189°. (Judson.)

ÉTHERS BUTYLPROPIONIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^6H^6O^4$.
At. : $C^4H^9.C^3H^5O^2$.

ÉTHER BUTYLPROPIONIQUE PRIMAIRE NORMAL

Préparation. — On l'obtient au moyen du propionate d'argent et de l'iodure de butyle normal, en opérant comme pour l'éther acétique correspondant.

Propriétés. — Il bout à 146°, (corr.). Densité à 15° = 0,8828. Il se dissout dans 90 fois son poids d'eau.
(Linnemann.)

ÉTHER ISOBUTYLPROPIONIQUE

(*De l'alcool isobutylique ou alcool butylique de fermentation*).

On le prépare comme l'éther éthylpropionique en employant 200 grammes d'alcool isobutylique, 300 grammes de propionate de potassium desséché et 275 grammes d'acide sulfurique.

Il bout à 135°.7. Densité à 0° = 0,8926; à 49° = 0,8437.
(Pierre et Puchot.)

L'*éther isobutyl β dichloropaopianique* bout à 183°-185°, en se décomposant partiellement. (Beckurts et Otto.)

L'*éther isobutyl α dibromopropioniqne* bout à 213°-218°. Sa densité à 12° est de 0,5778. (Philippi et Tollens.)

ÉTHERS BUTYLBUTYRIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^8H^8O^4$.
      { At. : $C^4H^9.C^4H^8O^2$.

ÉTHER BUTYLBUTYRIQUE (*dérivé de l'alcool et de l'acide normaux*).

Préparation. — On fait réagir le butyrate normal d'argent (2 molécules) sur l'iodure de butyle normal (1 molécule) en chauffant les deux corps pendant deux heures au bain-marie; on distille et l'on rectifie après déshydratation sur de l'anhydride phosphorique. (Linnemann.)

Propriétés. — Il bout à 164°,77 (corr.) (Linnemann), à 165°,5 sous la pression de 736 millimètres (Lieben et Rossi). Densité à 0° = 8885; à 12° = 0,8760; à 20° = 0,8717.

ÉTHER ISOBUTYLBUTYRIQUE NORMAL (*dérivé de l'alcool isobutylique et de l'acide butyrique normal.*

Préparation. — On chauffe vers 70° un mélange d'acide butyrique normal, d'alcool butylique de fermentation et d'acide sulfurique.

Propriétés. — Il bout à 157°-158° sous la pression de 760 millimètres. Densité à 0° = 0,8798; à 16° = 0,8663.
(Grünzweig.)

ÉTHER ISOBUTYLISOBUTYRIQUE (*dérivé de l'alcool isobutylique et de l'acide isobutirique*).
On le prépare comme l'éther de l'acide normal.
Il bout à 144°-145° sous la pression de 722 millimètres; à 147°,5 d'après Schmidt. Densité à 0° = 0,8875; à 15° = 0,8606.
(Grünzweig.)

ÉTHERS BUTYLVALÉRIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^{10}H^{10}O^4$.
      { At. : $C^4H^9.C^5H^9O^2$.

ÉTHER ISOBUTYLISOVALÉRIQUE

Il se prépare comme l'éther éthylisovalérique. Densité à 0° = 0,8884; à 10° = 0,8796; à 20° = 0,8707 (Pierre et Puchot). Il bout à 168°,7 sous la pression de 760 millimètres (Schumann).

ÉTHERS BUTYLBENZOIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)C^{14}H^6O^4$.
At. : $C^4H^9.C^7H^5O^2$.

ÉTHER BUTYLBENZOIQUE NORMAL.

On le prépare comme l'éther acétique normal.

C'est un liquide épais, inodore, il se sépare difficilement de l'eau à cause de sa densité qui à 20° est de 1,000. Il bout à 247°,52 (corr.). (Linnemann.)

ÉTHERS BUTYLHIPPURIQUES

Form. { Éq. : $C^8H^8(C^{18}H^9AzO^6)$.
At. : $C^4H^9.C^9H^8AzO^3$.

ÉTHER BUTYLHIPPURIQUE NORMAL.

Préparation. — On chauffe à 115°-125° au réfrigérant ascendant molécules égales d'iodure de butyle normal et d'hippurate d'argent, mélangés avec de l'alcool butylique normal, pour donner de la fluidité à la masse. Au bout de quatorze heures on laisse refroidir, on filtre et l'on évapore la liqueur au bain-marie ; on reprend le résidu par l'alcool absolu et le charbon animal, on évapore de nouveau et l'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans un mélange d'alcool et d'éther.

Propriétés. — Il cristallise en prismes à base carrée, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine; ils fondent à 40°-41°; ils possèdent une odeur d'anis.

(Campani et Bizzarri.)

ÉTHER ISOBUTYLHIPPURIQUE.

On le prépare comme son isomère en employant l'iodure d'isobutyle et l'alcool isobutylique.

Il cristallise en prismes à base rhombe, fusibles vers 45°-46°; ses autres propriétés sont les mêmes que celles de son isomère.

(Campani et Bizzarri.)

ÉTHER BUTYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^8H^8(C^2HAzS^2)$.
At. : $C^4H^9.CAzS$.

On le prépare comme l'éther éthylsufocyanique, en partant du butylsulfate de potassium dérivé de l'alcool butylique de fermentation.

Il bout à 174°-176°.

(Reimer.)

ÉTHER BUTYLOXALIQUE

Form. { Éq. : $(C^8H^8)^2C^4H^2O^8$.
At. : $(C^4H^9)^2C^2O^4$.

ÉTHER ISOBUTYLOXALIQUE

(*De l'alcool isobutylique ou alcool butylique de fermentation.*)

Préparation. — On distille presque à siccité un mélange d'acide oxalique déshydraté et d'alcool isobutylique employé en grand excès, en ayant soin de rejeter ce qui passe au-dessous de 220°. On rectifie le produit distillé.

Il se forme dans cette réaction du formiate isobutylique qui provient de la décomposition de l'acide butyloxalique primitivement formé en acide carbonique et éther isobutylformique, décomposition qui s'effectue vers 155°. Si l'acide oxalique est en excès, et si l'on fait préalablement digérer le mélange avant de le distiller, la proportion de formiate s'élève presque au tiers du poids d'oxalate formé; si au contraire l'alcool est en grand excès, on obtient presque exclusivement l'éther oxalique neutre. (Cahours.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une odeur forte et aromatique. Il bout à 224°-226°; sa densité à 14° est de 1,002. La potasse alcoolique employée en quantité insuffisante le change en isobutyloxalate de potassium; employée en excès elle le saponifie rapidement. L'ammoniaque en solution aqueuse donne naissance à de l'oxamide et à de l'alcool isobutylique; en solution dans l'alcool elle fournit de l'oxaméthane isobutylique, cristallisée en beaux prismes. (Cahours.)

ÉTHERS BUTYLTÉRÉPHTALIQUES

Form. { Éq. : $(C^8H^8)^2C^{16}H^6O^8$.
At. : $(C^4H^9)^2C^8H^4O^4$.

Syn. : *Éthers butylparaphtaliques.*

Préparation. — En faisant réagir sur le chlorure de téréphtalyle (fusible à

77° et bouillant à 259°), soit l'alcool butylique normal, soit l'alcool isobutylique, on obtient les éthers correspondants.

L'éther normal est une huile incolore qui n'a pu être solidifiée.

L'éther isobutylique est cristallisé en lamelles blanches fusibles à 52°,5.

L'éther de l'alcool tertiaire paraît avoir été obtenu dans les mêmes conditions. (Berger.)

---

§ V

ÉTHERS DES ALCOOLS AMYLIQUES

Les éthers des alcools amyliques jouissent des mêmes propriétés que ceux des alcools butyliques (voir p. 356) quant à leur stabilité relative.

Ceux de l'alcool tertiaire sont les moins stables; ils furent primitivement appelés par Würtz, qui les découvrit, éthers pseudoamyliques ou chlorhydrate, acétate, etc., d'amylène, à cause de la facilité avec laquelle ils régénéraient l'amylène dans une foule de réactions et parce que « ces composés réalisaient complètement la théorie de l'*éthérine* par laquelle Dumas et Boullay expliquaient en 1828 la théorie des éthers, qu'ils assimilaient à des sels ammoniacaux. »

ÉTHERS AMYLIQUES

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^{10}H^{12}O^2$.
At. : $(C^5H^{11})^2O$.

Syn. : *Éthers amylamyliques. — Oxydes d'amyle.*

ÉTHER ISOAMYLIQUE (*de l'alcool amylique de fermentation*).

Formation. — On le rencontre parmi les produits qui résultent de la distillation de l'alcool isoamylique avec l'acide sulfurique concentré. (Balard — Gauthier de Claubry.) D'après Norton et Prescott, les déshydratants ordinaires tels que l'acide sulfurique, l'anhydride phosphorique, l'acide fluoborique, le chlorure de zinc, produisent seulement de l'amylène et des hydrocarbures polymères ou homologues et pas du tout d'éther amylique.

Lorsqu'on chauffe à 200° en tubes scellés 1 p. d'iodure isoamylique avec 10 p. d'alcool amylique, il se forme de l'eau, de l'amylène, de l'iodure d'amyle et de l'éther amylique représentant environ le tiers de l'alcool employé. (Friedel et Crafts.)

Il se forme encore dans la réaction de l'oxyde d'argent humide sur l'iodure

d'isoamyle (Wurtz), réaction qui se complique de la production d'une certaine quantité d'amylène

$$2(C^{10}H^{10})HI + 2AgO = 2AgI + (C^{10}H^{10})C^{10}H^{12}O^2.$$
$$2(C^{10}H^{10})HI + 2AgO = 2AgI + 2C^{10}H^{10} + H^2O^2.$$

Préparation. — 1. On fait réagir l'éther amylchlorhydrique sur une solution de potasse dans l'alcool amylique (Balard), c'est-à-dire sur l'amylate de potassium.

$$(C^{10}H^{10})HCl + C^{10}H^{11}KO^2 = (C^{10}H^{10})C^{10}H^{12}O^2 + KCl.$$

2. La méthode employée par Williamson (double décomposition entre l'iodure isoamylique et l'amylate de sodium) est calquée sur la précédente.

$$(C^{10}H^{10})HI + C^{10}H^{11}NaO^2 = (C^{10}H^{10})C^{10}H^{12}O^2 + NaI.$$

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une odeur suave. Il bout à 176°. Densité à 0° = 0,7994.

ÉTHER AMYLIQUE TERTIAIRE (*de l'éthyldiméthylcarbinol*).

Préparation. — On décompose l'iodure d'amyle tertiaire par l'oxyde d'argent humide; la réaction principale consiste en une production d'amylène et d'alcool amylique tertiaire; la réaction secondaire donne naissance à de l'éther amylique tertiaire en proportions très variables. On sépare ces produits les uns des autres au moyen de distillations fractionnées. (Würtz.)

Propriétés. — Il bout à 160°-165°. Densité à 0° = 0,876. Chauffé en tubes scellés à 180°-200°, il se dédouble en amylène et alcool amylique tertiaire. Würtz.)

ÉTHERS AMYLIQUES MIXTES

Voir aux *alcools méthylique, éthylique.... etc., dont ils dérivent.*

ÉTHER AMYLFLUORHYDRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})HFl$.
At. : $C^5H^{11}.Fl$.

En faisant passer un courant prolongé de gaz acide fluorhydrique dans de l'amylène fortement refroidi, Young a obtenu une combinaison d'odeur éthérée, bouillant entre 72° et 92°; celle-ci paraît aussi se former lorsqu'on chauffe le fluorure d'argent avec l'iodure isoamylique: il considère ces corps comme étant l'éther amylfluorhydrique. Mais leurs propriétés sont assez peu connues, pour admettre cette opinion; cette question mérite de nouvelles études.

ÉTHERS AMYLCHLORHYDRIQUES

m. { Éq. : $(C^{10}H^{10})HCl$. At. : $C^5H^{11}.Cl$.

Syn. : *Chlorures d'amyle.*

ÉTHER AMYLCHLORHYDRIQUE NORMAL (*de l'alcool normal ou propyléthylique*).

Formation. — 1. Il se forme dans la chloruration du pentane primaire normal en même temps que l'éther chlorhydrique du méthylpropylcarbinol. (Lieben et Rossi.)

2. On distille parties égales d'alcool amylique normal et de perchlorure de phosphore. (Lieben et Rossi.)

Propriétés. — Il bout à 106°,6 sous la pression de 740 millimètres. Densité à 0° = 0,9013; à 20° = 0,8354; à 40° = 0,8680. (Lieben et Rossi.)

ÉTHER ISOAMYLCHLORHYDRIQUE (*de l'alcool amylique de fermentation*). L'alcool amylique étant un mélange d'alcool inactif ou isopropyléthylique et d'alcool actif ou élhylméthyléthylique droit et gauche, l'éther isoamylchlorhydrique est un mélange des chlorures correspondant à ces alcools, mélange qui varie suivant les procédés employés dans la préparation, car ces alcools s'éthérifient avec des vitesses inégales et cette propriété est précisément utilisée pour séparer l'alcool actif de l'alcool inactif. Les propriétés de ces chlorures divers sont d'ailleurs très probablement identiques, à part leur action sur la lumière polarisée [1].

Préparation. — 1. On distille en cohobant à plusieurs reprises un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique en solution saturée et d'alcool amylique de fermentation. (Balard.)

2. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool amylique chauffé à 110°; on cohobe le liquide distillé et on le soumet une deuxième fois au même traitement; l'éther se trouve dans le produit distillé. (Guthrie.)

3. On distille parties égales d'alcool amylique et de perchlorure de phosphore. (Cahours.)

4. On fait agir le chlore sur l'hydrure d'amyle. (Pelouze et Cahours.)

Dans tous les cas, le liquide distillé est agité avec de l'acide sulfurique con-

1. Le Bel a décrit un alcool inactif et un alcool actif lévogyre dont les dérivés éthérés sont plus ou moins dextrogyres. D'après Bakoven, l'alcool inactif serait composé de parties égales d'un alcool dextrogyre et d'un alcool lévogyre ayant des pouvoirs rotatoires égaux et de sens contraire, de sorte qu'un alcool actif homogène pourrait devenir inactif par compensation. Le Bel admet en principe cette hypothèse corroborée par l'action qu'exercent certains microbes sur les dérivés de l'alcool inactif (voir *Alcools amyliques* p. 110). (Voir *Chimie biologique*.)

centré qui dissout l'alcool en excès et laisse l'éther amylchlorhydrique qui vient surnager; celui-ci est lavé avec une liqueur alcaline, séché sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifié.

Propriétés. — Il bout à 101°. Densité à 0° = 0,885.

Le chlore le transforme à la lumière diffuse en un mélange de plusieurs dérivés chlorés : $C^{10}H^{10}Cl^2$ bouillant à 155°-160°; $C^{10}H^9Cl^3$ bouillant à 185°-190° (Buff); $C^{10}H^6Cl^4$ bouillant vers 240°, mais en se décomposant partiellement. (Bauer.) En opérant à la lumière directe, lorsqu'elle est assez intense, Cahours a obtenu l'éther octochloré $C^{10}H^4Cl^8$.

ÉTHER AMYLCHLORHYDRIQUE INACTIF (*de l'alcool isopropyléthylique ou alcool amylique inactif de fermentation*).

Il se forme principalement lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans de l'alcool amylique de fermentation bouillant : l'alcool inactif, s'éthérifiant de préférence à l'alcool actif, son éther chlorhydrique distille le premier; l'éther chlorhydrique de l'alcool actif reste en grande partie dans le résidu avec l'alcool actif non transformé. C'est un moyen de séparation de ces deux variétés d'alcool; néanmoins l'éther amylchlorhydrique inactif n'a pas été isolé. (Le Bel.)

ÉTHER AMYLCHLORHYDRIQUE ACTIF (*de l'alcool méthyléthyléthylique ou alcool amylique actif de fermentation*).

Préparation. — Il se rencontre dans les résidus de l'opération précédente mélangé à de l'alcool actif non transformé. Le Bel l'a préparé directement en partant d'un alcool rendu parfaitement homogène à l'aide de méthodes différentes, mais qui permettent d'avoir cet alcool toujours identique. (Voir *Alcools amyliques.*)

Propriétés. — Il bout à 97°-99. Densité à 15° = 0,886. Il est dextrogyre : son pouvoir rotatoire pour les rayons jaunes moyens = + 1°,6′ pour une colonne de 10 centimètres de longueur [1].

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DE L'ALCOOL TRIMÉTHYLÉTHYLIQUE.

Il n'a pas été préparé, pas plus que l'alcool correspondant.

1. La rotation de l'éther chlorhydrique pour les rayons jaunes moyens et pour une longueur de 10 centimètres est de 1°,6′ à droite ; celle de l'éther bromhydrique et celle de l'éther iodhydrique pris dans les mêmes conditions sont respectivement de + 4°,24′ et de + 8°,17′. Ces nombres sont entre eux comme 1 : 4 : 8; proportion dont l'exactitude devient encore plus marquée lorsqu'on divise par la densité et qu'on multiplie par le poids moléculaire, ce qui donne la rotation moléculaire. Ce cas particulier vérifie l'exactitude de la proposition de Landolt, à savoir que les dérivés d'une même substance possèdent des pouvoirs rotatoires qui sont multiples les uns des autres; mais malheureusement il est difficile de préparer d'autres dérivés pour lesquels on puisse affirmer que le pouvoir rotatoire n'est pas altéré par la réaction, et l'on ne peut pas, de ce seul exemple, conclure que la loi des rotations multiples s'applique exactement à tous les dérivés amyliques. (Le Bel.)

ETHER CHLORHYDRIQUE DU MÉTHYLPROPYLCARBINOL.

Préparation. — 1. Il prend naissance en même temps que l'éther chlorhydrique de l'alcool amylique primaire normal dans la chloruration du pentane normal. (Lieben et Rossi.)

2. On chauffe à 100° en vase clos l'amylène dérivé du diéthylcarbinol avec une solution saturée d'acide chlorhydrique; la couche éthérée qui vient surnager renferme l'éther, que l'on purifie par les méthodes déjà indiquées. (Wagner et Saytzeff.)

Propriétés. — Il bout à 103°-105°. Densité à 0° = 0,912; à 21° = 0,891.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU MÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

Préparation. — On le prépare comme le précédent, au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'isopropyléthylène. (Wischnegradesky.)

Lorsqu'on essaye d'éthérifier le méthylisopropylcarbinol par l'acide chlorhydrique, c'est l'éther chlorhydrique tertiaire qui prend naissance. De même, quand on saponifie les éthers formés par l'isopropyléthylène et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire les éthers de l'isopropylcarbinol, c'est l'alcool tertiaire que l'on obtient.

Propriétés. — Il bout à 91° sous la pression de 753 millimètres. Densité à 0 = 0°,883.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU DIÉTHYLCARBINOL.

Il se forme à l'aide de l'acide chlorhydrique et du diéthylcarbinol.

Il bout à 103°-105°. Densité à 0° = 0,916; à 21° = 0,895. (Wagner et Saytzeff.)

ÉTHER AMYLCHLORHYDRIQUE TERTIAIRE (*du diméthyléthylcarbinol*) (ancien chlorhydrate d'amylène ou éther pseudo-amylchlorhydrique).

Préparation. — 1. On chauffe à 100°, en tubes scellés, avec de l'acide chlorhydrique en solution saturée: soit le diméthyléthylcarbinol (alcool pseudoamylique ou hydrate d'amylène) (Würtz), soit le méthylisopropylcarbinol (Wischnegradesky), soit l'amylène ordinaire ou triméthyléthylène (Würtz); mais dans ce dernier cas, il est souillé d'hydrure d'amyle. (Berthelot.)

2. On distille le méthylisopropylcarbinol avec du perchlorure de phosphore. (Winogradow.)

3. C'est un des produits de l'action du chlore sur l'alcool amylique tertiaire ou alcool pseudoamylique. (Würtz.)

On le purifie comme les éthers primaires et secondaires.

Propriétés. — Il bout à 86°. Densité à 0° = 0,889; à 19° = 0,870. (Wischnegradesky.) Il se décompose à partir de 360° en carbure et acide chlorhydrique; à cette température sa densité de vapeur devient moitié moindre et par refroidissement ne reprend pas sa condensation normale, indice non d'une dissociation, mais d'une décomposition complète. (Wurtz.)

ÉTHERS AMYLBROMHYDRIQUES

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})HBr$.
At. : $C^5H^{11}.Br$.

Syn. : *Bromures d'amyle.*

ÉTHER AMYLBROMHYDRIQUE NORMAL *(de l'alcool normal ou propyléthylique).*

On le prépare comme l'éther chlorhydrique correspondant.
Il bout à 128°,7. Densité à 0° = 1,246. (Lieben et Rossi.)

ÉTHER ISOAMYLBROMHYDRIQUE *(de l'alcool amylique de fermentation).*

Préparation. — On ajoute une petite quantité de brome à de l'alcool amylique de fermentation et l'on fait digérer avec du phosphore rouge; on décante, on ajoute de nouveau du brome et du phosphore rouge, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction; finalement on lave le produit avec une liqueur alcaline, on déshydrate sur du chlorure de calcium fondu et l'on rectifie. (Cahours.)

Propriétés. — Il possède une saveur âcre, une odeur alliacée et piquante. Il bout à 120°,4 sous la pression de 745 millimètres. Densité à 0° = 1,2358; à 20° = 1,2045.

ÉTHER AMYLBROMHYDRIQUE ACTIF *(de l'alcool méthyléthyléthylique ou alcool amylique actif de fermentation).*

Préparation. — On le prépare au moyen de l'alcool amylique actif (V. *Éther chlorhydrique*) et du perchlorure de phosphore (Le Bel). D'après Miles et Smith, il vaudrait mieux chauffer l'alcool avec une solution concentrée d'acide bromhydrique au bain-marie, on éviterait ainsi une perte d'alcool qui disparaît sous forme d'amylène.

Propriétés. — Il bout à 117°-120°. Densité à 15° = 1,225. Rotation pour les rayons jaunes moyens et pour une longueur de 10 centimètres = + 4°,24'. (Le Bel.)

L'*éther bromhydrique du diéthylcarbinol* est peut-être identique avec le suivant.

ÉTHER BROMHYDRIQUE DU MÉTHYLPROPYLCARBINOL.

Préparation. — On chauffe à 100°, en vase clos, une solution saturée d'acide bromhydrique avec de l'éthyléthylène normal dérivé du méthylpropylcarbinol

ou du diéthylcarbinol; on purifie comme il a déjà été dit. (Wischnegradeski.)

Propriétés. — Ce corps bout à 115°.

ÉTHER BROMHYDRIQUE DU MÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

Il se prépare comme le précédent au moyen de l'isopropyléthylène ou isoamylène.

Il bout à 115°-116°. (Wischnegradeski — Wagner et Saytzeff.)

ÉTHER BROMHYDRIQUE TERTIAIRE (*de l'éthyldiméthylcarbinol*) (ancien bromhydrate d'amylène ou éther pseudo-amychlorhydrique).

Préparation. — 1. On chauffe à 100° en tubes scellés une solution concentrée d'acide bromhydrique avec l'amylène ordinaire ou triméthyléthylène. (Würtz.)

2. On chauffe à 230°-240° en vase clos le bromure isoamylique. (Eltekow.)

3. Il se forme en même temps que le bromure du méthylisopropylcarbinol quand on chauffe l'isopropyléthylène ou isoamylène avec l'acide iodhydrique.

Propriétés. — Il bout à 108°-109°. (Wischnegradeski.) Sa densité de vapeur donne lieu à la même remarque que celle de l'éther chlorhydrique. En mélangeant des vapeurs d'amylène et d'acide chlorhydrique prises à une température à laquelle la densité de vapeur de cet éther bromhydrique est normale, on observe un dégagement de chaleur assez considérable; ce phénomène n'a plus lieu si les vapeurs sont prises à une température à laquelle la densité de vapeur est anormale. (Würtz.)

ÉTHERS AMYLIODHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^{10}H^{10}HI$
At. : $C^5H^{11}I$

Syn. : *Iodures d'amyle.*

ÉTHER AMYLIODHYDRIQUE NORMAL (*de l'alcool normal ou propyléthylique*).

On le prépare comme le bromure et l'iodure correspondants.

Il bout à 155°,4 (corr.) sous la pression de 739 millimètres. Densité à 0° = 1,5435; à 20° = 1,5174; à 40° = 1,4961. (Lieben et Rossi.)

ÉTHER ISOAMYLIODHYDRIQUE (*de l'alcool amylique de fermentation*) (Voir la remarque faite à l'éther chlorhydrique).

Préparation. — On fait réagir à une douce chaleur 8 parties d'iode, 15 parties d'alcool et une partie de phosphore rouge. On distille; on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée; on déshydrate sur du chlorure de calcium fondu ; on rectifie.

Propriétés. — Il bout à 147°,4 sous la pression de 739^{mm},4; à 148°,2 (corr.) sous la pression ordinaire. Densité à 0° = 1,4676; à 22°,3 = 1,4587 (Kopp). Cet éther se prête mieux que les autres éthers haloïdes aux doubles décompositions avec les sels d'argent à acides organiques.

ÉTHER AMYLIODHYDRIQUE ACTIF (*de l'alcool méthyléthyléthylique* ou *alcool amylique actif de fermentation*).

Préparation. — On l'obtient soit au moyen de l'iode et du phosphore rouge, soit au moyen de l'acide iodhydrique qu'on fait réagir sur l'alcool actif obtenu comme il a été dit à propos de l'éther chlorhydrique. (Le Bel.)

Propriétés. — Il bout à 144°-145°. Densité à 15° = 1,54. Rotation pour les rayons jaunes moyens et pour une longueur de 10 centimètres = + 8°,17′. (Le Bel.)

ÉTHER IODHYDRIQUE DU DIÉTHYLCARBINOL.

Il se forme comme l'éther chlorhydrique au moyen du diéthylcarbinol et de l'acide iodhydrique. (Wagner et Saytzeff.)

Il bout à 145°-146°. Densité à 0° = 1,528; à 20° = 1,501.

ÉTHER IODHYDRIQUE DU MÉTHYLPROPYLCARBINOL.

Il se forme par la combinaison de l'acide iodhydrique employé en solution saturée avec le méthyléthyléthylène ou éthyle-allyle de Würtz; combinaison qui s'effectue en chauffant à 100° en tubes scellés. (Wagner et Saytzeff.)

Il bout à 144°-145°. Densité à 0° = 1,559; à 11° = 1,5219. (Würtz.)

ÉTHER IODHYDRIQUE DU MÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

Il se forme comme le bromure correspondant au moyen de l'acide iodhydrique et de l'isopropyléthylène. (Wischnegradeski.)

Il bout à 137°-139°. Saponifié par ébullition avec l'eau et l'oxyde de plomb, il fournit l'alcool tertiaire.

ETHER IODHYDRIQUE TERTIAIRE (*de l'éthyldiméthylcarbinol*) (ancien iodhydrate d'amylène ou éther pseudo-amylchlorhydrique).

Préparation. — On chauffe à 100°, en vase clos, avec une solution d'acide iodhydrique saturée à froid, soit l'amylène ordinaire ou triméthyléthylène (Würtz), soit l'éthyldiméthylcarbinol (Wischnegradeski), soit le méthylisopropylcarbinol (Winogradow).

Propriétés. — Il bout à 127°-128° sous la pression de 738^{mm}. Densité à 0° = 1,524; à 19° = 1,497.

ÉTHERS AMYLSULFHYDRIQUES ACIDES

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})H^2S^2$.
At. : $C^5H^{11}HS$.

Syn. : *Mercaptans amyliques.*

MERCAPTAN ISOAMYLIQUE (*de l'alcool amylique de fermentation*).

Préparation. — On chauffe à 120°, en tubes scellés, des solutions alcooliques d'éther isoamylchlorhydrique et de sulfhydrate de sodium. (Balard.)

2. On distille le sulfhydrate de sodium avec l'amylsulfate de calcium. (Zeise.)

Propriétés. — Liquide incolore, d'une odeur très désagréable. Il bout à 125° (Balard), à 120°,1 (corr.) (Kopp), à 116°,6-118° (corr.) (Nasini). Densité à 0° = 0,845. Il forme avec les oxydes de mercure et d'argent des composés cristallisés $C^{10}H^{10}.HHgS^2$ et $C^{10}H^{10}.HAgS^2$, analogues aux mercaptides éthyliques.

ÉTHERS AMYLSULFHYDRIQUES NEUTRES

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^2H^2S^2$
At. : $(C^5H^{11})^2S$.

Syn. : *Monosulfures d'amyle.*

ÉTHER ISOAMYLSULFHYDRIQUE (*de l'alcool amylique de fermentation*).

Préparation. — 1. On chauffe en tubes scellés, à 200°, des solutions alcooliques de monosulfure de sodium et d'éther isoamylchlorhydrique. (Balard.)

2. On distille des quantités équivalentes de monosulfure et d'amylsulfate de potassium. Le liquide distillé est additionné d'eau afin de séparer l'éther; celui-ci est lavé à l'eau distillée, déshydraté sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifié. (Cahours.)

Propriétés. — Il bout à 216° (Cahours), à 214°,2 — 215° (corr.) (Nasini). Oxydé par l'acide azotique fumant, il donne l'oxysulfure d'amyle $(C^{10}H^{10})^2H^2S^2O^2$. (Saytzeff.)

ÉTHER AMYLÉTHYLSULFHYDRIQUE

(Voir aux Éthers de l'alcool éthylique.)

ÉTHERS AMYLTELLURHYDRIQUES ET AMYLSÉLÉNHYDRIQUES

Les propriétés de ces corps les rapprochent, à un plus haut degré que les éthers éthyliques correspondants, des radicaux organo-métalliques. (Voir *Radicaux organo-métalliques : Tellurines et Sélénines.*)

ÉTHER ISOAMYLAZOTEUX

(*De l'alcool amylique de fermentation*).

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})AzO^3HO$.
At. : $C^5H^9AzO^2$.

Syn. : *Nitrite d'isoamyle.*

Formation. — On le rencontre parmi les produits résultant de l'oxydation de l'alcool amylique par l'acide azotique ou par l'acide azoteux; l'amylamine et ses sels, soumis aux mêmes agents, donnent aussi de l'éther amylazoteux. Ces réactions donnent encore naissance à de l'éther amylazotique, à différents corps dérivés de l'acide cyanhydrique, et à de l'acide cyanhydrique libre.

Préparation. — 1. On mélange dans un ballon communiquant avec un appareil à distillation de l'azotate de sodium, de l'alcool isoamylique et de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée. Au bout de quelques instants la masse s'échauffe et la chaleur développée par la réaction est suffisante pour faire distiller tout l'azotite d'amyle formé. On lave celui-ci à l'eau et on le déshydrate sur du chlorure de calcium fondu. (Bertrand.)

2. On dissout dans 15 parties d'eau 26 parties d'azotite de sodium, et on distille cette solution avec un mélange, fait à l'avance, de 30 parties d'acide sulfurique et de 30 parties d'alcool isoamylique. On purifie comme ci-dessus. (Rennard—Hilger.)

Propriétés. — Il bout à 99° (Guthrie); à 97°-98° (Chapman). Densité à $0° = 0,877$. Sa vapeur détone à 260°. Il donne, par oxydation, de l'acide azotique et du valérate d'amyle (Chapman et Thorp). Le chlore fournit des produits de substitution, et entre autres le dérivé bichloré $(C^{10}H^8Cl^2)AzO^3.HO$, liquide qui se décompose à la distillation (Guthrie). Traité par le phosphore à 50°-60°, il donne lieu à un dégagement de gaz azotés et laisse un résidu qui offre la composition d'un acide amylnitrophosphoreux $C^{20}H^{23}PAzO^8 = (C^{10}H^{10})^2PH^3O^6,AzO^2$ (Guthrie). L'étude de ces dérivés et de ceux que l'on obtient au moyen du sodium, du chlorure de zinc, du zinc-éthyle, de l'anhydride phosphorique, etc. (Cahpman et Smith), nécessite de nouvelles recherches. Chauffé avec l'alcool

méthylique, il se décompose presque totalement en alcool amylique et éther méthyl-nitreux (Bertoni)[1].

L'inhalation des vapeurs de nitrite d'amyle accélère les battements du cœur; c'est une expérience dangereuse, qui ne doit être tentée qu'avec précaution et sur de petites quantités.

ÉTHER ISOAMYLAZOTIQUE

(*De l'alcool amylique de fermentation*).

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})AzO^5HO$.
At. : $C^5H^{11}.AzO^3$.

Syn. : *Nitrate d'isoamyle.*

Préparation. — 1. On introduit 40 grammes d'alcool amylique dans un mélange de 30 grammes d'acide azotique concentré et de 10 grammes d'acide azotique ordinaire dans lequel on a fait dissoudre 10 grammes de nitrate d'urée (pour le rôle du sel d'urée, voir Éther éthylazotique). On élève peu à peu la température et on distille. Le produit distillé est additionné d'eau pour séparer l'éther qu'on sèche et qu'on rectifie à 148°. (Hoffmann.)

2. On laisse tomber à goutte, en remuant sans cesse, 50 centimètres cubes d'alcool amylique dans 150 centimètres cubes d'un mélange fait à l'avance, et refroidi par de la glace et du sel, de 1 volume d'acide azotique (D = 1,36) et de 3 volumes d'acide sulfurique concentré. Le mélange se trouble et il vient surnager une couche huileuse que l'on décante et que l'on rectifie après l'avoir lavée à l'eau et déshydratée sur du chlorure de calcium fondu. (Chapman et Smith.)

3. Un procédé à peu près semblable consiste à faire tomber goutte à goutte un mélange à poids égaux d'alcool amylique et d'acide sulfurique concentré dans un mélange, fait à l'avance et refroidi, de 1 partie d'acide azotique ordinaire et de 3 parties d'acide sulfurique. On opère comme ci-dessus. (Champion.)

Propriétés. — Il bout à 147°-148° (Hoffmann). Densité à $+10° = 0,994$. Il possède une odeur de punaise, une saveur sucrée et brûlante. Sa vapeur surchauffée détone, aussi ne peut-on pas prendre sa densité de vapeur; il n'est même pas prudent de préparer de grandes quantités de ce corps à la fois.

1. La théorie de l'action qu'exercent sur lui l'alcool méthylique et les autres alcools homologues a été exposée aux généralités, à propos du déplacement des alcools les uns par les autres.

ACIDE ISOAMYLSULFUREUX ISOMÉRIQUE

(*De l'alcool amylique de fermentation*).

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})S^2H^2O^6$.
At. : $C^5H^{11}.SHO^3$.

Syn. : *Sulfite d'isoamyle, — Acide isoamylsulfonique.*

Préparation. — On ajoute par petites portions, dans de l'acide azotique ($D = 1,25$) légèrement chauffé, soit du mercaptan amylique (Erdmann, Gerathewohl), soit du bisulfure ou du sulfocyanure d'amyle (O. Henry), en attendant à chaque fois, pour faire une nouvelle affusion, que la réaction qui est très violente se soit apaisée ; dès que la réaction est amorcée, il faut cesser de chauffer, elle se continue d'elle-même; il faut avoir soin de maintenir un excès d'acide azotique. Le liquide refroidi se sépare en deux couches, on rejette la couche supérieure qui renferme des produits mal déterminés; on sature la couche aqueuse inférieure par du carbonate de plomb et on évapore à siccité ; on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'amylsulfite de plomb et l'abandonne par refroidissement. Celui-ci est dissous dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré ; la solution filtrée est évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec.

Propriétés. — C'est un liquide sirupeux, incolore, qui, exposé pendant longtemps dans le vide, finit par se prendre en une masse granuleuse d'apparence cristalline.

Il forme des sels bien cristallisés qu'on prépare en dissolvant l'oxyde ou le carbonate du métal dans la solution de l'acide libre ; ils sont solubles dans l'eau et l'alcool bouillants. Tels sont : le sel de plomb $(C^{10}H^{10})S^2HPbO^6$, qui cristallise en lames rayonnées et qui perd son eau de cristallisation à 120°; le sel d'argent $(C^{10}H^{10})S^2HAgO^6$, qui cristallise en tables rhomboïdales; le sel de cuivre $(C^{10}H^{10})S^2HCuO^6$, qui cristallise dans l'alcool absolu en écailles cristallines; les amylsulfites alcalins et alcalino-terreux cristallisent en feuillets, ils sont anhydres à 100° ; celui de baryum est soluble dans 10 parties d'eau à 19°. (Meldock.)

ACIDE ISOAMYLHYPOSULFUREUX

Le sel de sodium de cet acide, $(C^{10}H^{10})S^4HNaO^6 + 2H^2O^2$, se prépare comme le composé éthylique correspondant en faisant bouillir au réfrigérant ascendant molécules égales d'hyposulfite de sodium et d'iodure isoamylique.

Ce sel, très soluble dans l'eau et l'alcool, cristallise en lames qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur. La chaleur le décompose très faci-

lement en acide sulfureux, sulfate de sodium et bisulfure d'amyle $(C^{10}H^{11})^2S^4$ bouillant à 250°. (Spring et Legros.)

ÉTHER ISOAMYLSULFURIQUE ACIDE

(De l'alcool amylique de fermentation).

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})S^2H^2O^8$. At. : $C^5H^{11}.SHO^4$.

Syn. : *Acide isoamylsulfurique.*

Préparation. — On mélange parties égales d'alcool amylique et d'acide sulfurique à 66°, en employant les précautions nécessaires pour éviter l'échauffement. On abandonne le mélange à lui-même pendant assez longtemps ; on l'étend alors d'eau pour séparer l'alcool amylique en excès et on sature la solution acide par du carbonate de baryte ; on filtre pour séparer le précipité et on évapore la liqueur pour faire cristalliser l'amylsulfate. Celui-ci est ensuite dissous dans l'eau et décomposé par une quantité calculée d'acide sulfurique ; la liqueur filtrée est évaporée au bain-marie, puis dans le vide. (Cahours.)

Propriétés. — C'est un liquide sirupeux qui se décompose quand on le distille, même dans le vide. Il décompose les carbonates avec effervescence ; il dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. Il forme des sels bien cristallisés analogues aux éthylsulfates.

Amylsulfates. — Ils se préparent en dissolvant l'oxyde ou le carbonate dans la solution d'acide amylsulfurique, ou bien en décomposant soit l'amylsulfate de calcium par un carbonate soluble, soit l'amylsulfate de baryum par un sulfate soluble.

Ils sont tous très solubles dans l'eau, légèrement solubles dans l'alcool. Ils se décomposent facilement par la chaleur en sulfate et alcool amylique s'ils renferment de l'eau de cristallisation, sinon en amylène, en polymères de l'amylène, en acides sulfureux et carbonique, et en sulfate mélangé de charbon. Chauffés en vase clos, à 250°, avec l'ammoniaque en solution alcoolique, ils donnent du sulfate d'amylamine. (Cahours—Kékulé.)

Voici les principaux :

$(C^{10}H^{10})S^2H(AzH^4)O^8$ — $(C^{10}H^{10})S^2HKO^8 + HO$ — $(C^{10}H^{10})S^2HNaO^8 + HO$ — $(C^{10}H^{10})S^2HMgO^8 + 2H^2O^2$ — $(C^{10}H^{10})S^2HCaO^8 + H^2O^2$ — $(C^{10}H^{10})S^2HSrO^8 + H^2O^2$ — $(C^{10}H^{10})S^2HBaO^8 + H^2O^2$ (1) — $(C^{10}H^{10})S^2HZnO^8 + HO$ — $(C^{10}H^{10})S^2HHgO^8 + H^2O^2$ — $(C^{10}H^{10})S^2HPbO^8 + HO$ — $(C^{10}H^{10})S^2HMnO^8 + 2H^2O^2$ — $(C^{10}H^{10})S^2HNiO^8 + H^2O^2$ — $(C^{10}H^{10})S^2HCoO^8 + 2H^2O^2$ — $(C^{10}H^{10})S^2HAgO^8$.

1. L'amylsulfate de baryum se présente sous forme de prismes rhomboïdaux aplatis dont la

ÉTHER ISOAMYLCARBONIQUE

(*De l'alcool amylique de fermentation*).

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^2C^2H^2O^6$.
At. : $(C^5H^{11})^2CO^3$.

Syn. : *Carbonate d'isoamyle.*

Préparation. — 1. On fait réagir le sodium sur l'alcool isoamylique en opérant comme pour l'alcool éthylique ; la réaction doit être terminée à chaud ; le produit distillé est séparé de l'excès d'alcool amylique par des distillations fractionnées. (Bruce.)

2. On décompose l'éther amylchlorocarbonique en l'agitant avec son volume d'eau ; il se décompose en acides chlorhydrique et carbonique et en éther amylcarbonique :

$$2[(C^{10}H^{10})C^2HClO^4] + H^2O^2 = (C^{10}H^{10})^2C^2H^2O^6 + HCl + C^2O^4.$$

On recueille l'éther amylcarbonique, on le fait digérer sur de l'oxyde de plomb, puis sur du chlorure de calcium fondu, et enfin on le rectifie. (Medlock.)

Propriétés. — Il bout à 225°-226° ; densité à 15°,5 = 0,9065 (Bruce). Il bout à 228°,7 (corr.); densité à 15° = 0,912 ; indice de réfraction = 1,4153. (Bruno Rœse.)

ÉTHER ISOAMYLÉTHYLCARBONIQUE

(*De l'alcool amylique de fermentation*).

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})(C^4H^4)C^2H^2O^6$.
At. : $C^5H^{11}.C^2H^5.CO^3$.

Préparation. — On fait réagir soit l'alcool amylique sur l'éther éthylchlorocarbonique, soit l'éther amylchlorocarbonique sur l'alcool éthylique (Bruno Rœse) :

$$(C^{10}H^{10})H^2O^2 + (C^4H^4)C^2HClO^4 = (C^{10}H^{10})(C^4H^4)C^2H^2O^6 + HCl.$$
$$(C^{10}H^{10})C^2HClO^4 + (C^4H^4)H^2O^2 = (C^4H^4)(C^{10}H^{10})C^2H^2O^6 + HCl.$$

densité est de 1,623 à 21° (Clarke) et qui se dissolvent dans 9,7 parties d'eau à 10°. (Balbiano.)

L'amylsulfate de l'alcool actif est environ trois fois plus soluble que celui de l'alcool inactif. Lorsqu'on évapore la solution de l'amylsulfate ordinaire, c'est celui de l'alcool inactif qui se dépose le premier. C'est à l'aide de cette propriété, et au moyen de cristallisations fractionnées plusieurs fois répétées, que Pasteur est parvenu, le premier, à séparer les deux variétés optiques d'alcool amylique.

Propriétés. — Cet éther bout à 182°,3 (corr.). Densité à 27° = 0,924. Indice de réfraction = 1,4047.

ÉTHER ISOAMYLCHLOROCARBONIQUE

(*De l'alcool amylique de fermentation*).

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^2HClO^4$.
At. : $C^5H^{11}.CClO^2$.

Préparation. — On l'obtient comme l'éther éthylchlorocarbonique en faisant passer un courant de gaz chlorocarbonique dans l'alcool amylique. (Medlock.) Il paraît aussi se former dans l'action de l'alcool amylique sur l'éther méthyl-oxalique perchloré. (Cahours.)

Propriétés. — Il bout à 154°,3. Densité à 15° = 1,032. (Bruno Rœse.)
L'eau le décompose avec formation d'éther amylcarbonique neutre. (Medlock).

ÉTHERS AMYLTHIOCARBONIQUES

(*Pour la classification, voir : Éthers éthylthiocarboniques.*)

ÉTHER AMYLDITHIOCARBONIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^2H^2S^4O^2$.
At. : $C^5H^{11}.CHS^2O$.

Syn. : *Acide amylxanthique*.

Acide isoamylxanthique (*de l'alcool amylique de fermentation*).

On ne connaît que quelques-uns de ses sels, ainsi que quelques éthers, qui sont les éthers isoamyldithiocarbonique neutre, méthylisoamyldithiocarbonique et éthylisoamyldithiocarbonique.

Préparation. — On mélange du sulfure de carbone et de la potasse fondue dissous tous deux préalablement dans l'alcool amylique; la réaction est immédiate et donne naissance à un grand dégagement de chaleur, le liquide se prend en une bouillie composée d'un liquide jaunâtre et de petites écailles cristallines, d'un jaune citron, grasses au toucher; on sépare celles-ci du liquide qui les imprègne en les comprimant dans du papier buvard. On obtient ainsi le sel de potassium (Balard); celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique étendu, fournit l'acide isoamylxanthique libre : liquide incolore d'une odeur désagréable. (Erdmann.)

Isoamylxanthates. — Le sel de potassium $(C^{10}H^{10})C^2HKS^4O^2$ cristallise en feuillets incolores; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, plus à chaud qu'à froid. Le sel d'ammoniaque possède une formule et des propriétés semblables. Le sel de plomb $(C^{10}H^{10})C^2HPbS^4O^2$ cristallise en écailles brillantes (Johnson). Le sel de potassium donne dans les sels de cuivre, de manganèse, de plomb, d'argent, des précipités jaunes floconneux; le dernier noircit rapidement à la lumière. (Balard.)

PERSULFURE AMYLDISULFOCARBONIQUE OU BIOXYSULFOCARBONATE D'AMYLE

La formule, la préparation, les propriétés de ce corps sont calquées sur celles du composé éthylique correspondant.

Préparation. — Pour le préparer, on broie de la potasse caustique avec du sulfure de carbone et de l'alcool amylique, on ajoute une petite quantité d'eau et on y projette de l'iode pulvérisé peu à peu, de façon que la température s'élève le moins possible. Il se sépare une huile jaunâtre, odorante, qu'on lave à l'eau et qu'on dessèche sur du chlorure de calcium fondu. (Desains.)

Propriétés. — Ce corps bout à 187°, mais en se décomposant. Parmi les produits de sa décomposition figure l'éther amyldithiocarbonique. Traité par l'ammoniaque, il donne de l'amylxanthate d'ammoniaque, du soufre et de la xanthamylamide, corps analogue à la xanthogénamide (Desains, Johnson) :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^4S^8}_{\text{Persulfure amyl-disulfocarbonique.}} + 2AzH^3 = \underbrace{(C^{10}H^{10})C^2H(AzH^4)S^4O^2}_{\text{Amylxanthate d'ammoniaque.}} + \underbrace{C^{12}H^{13}AzO^2S^2}_{\text{Xanthamylamide.}} + S^2$$

ÉTHER AMYLDITHIOCARBONIQUE NEUTRE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^{10}H^{10})^2C^2H^2S^4O^2. \\ \text{At. : } (C^5H^{11})^2CS^2O. \end{cases}$$

Syn. : *Éther amylxanthoamylique*, — *Amylxanthate d'amyle.*

Ether isoamyldithiocarbonique neutre (*de l'alcool amylique de fermentation*). — Il se forme dans la distillation sèche du persulfure amyldisulfocarbonique ou bioxysulfocarbonate d'amyle de Desains.

Ether isoamyldithiocarbonique neutre isomérique (*carbonyle disulfodiamyle*).

On le prépare en mélangeant deux volumes d'acide sulfurique ordinaire avec un volume d'éther amylsulfocyanique; il se dégage de l'acide carbonique, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Le liquide visqueux est distillé avec de l'eau; on recueille dans le récipient une

matière huileuse qui est un isomère de l'éther amyldithiocarbonique ; cet isomère bout à 281°. (Smitt et Glutz.)

Ether méthylisoamyldithiocarbonique $(C^2H^2)(C^{10}H^{10})C^2H^2S^4O^2$.

Ether éthylisoamyldithiocarbonique $(C^4H^4)(C^{10}H^{10})C^2H^2S^4O^2$.

Ces deux éthers s'obtiennent en distillant l'amylxanthate de potassium avec le méthylsulfate ou l'éthyfsulfate de potassium. (Johnson.)

ÉTHER AMYLTRITHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^2C^2H^2S^6$.
At. : $(C^5H^{11})^2CS^3$.

Syn. : *Sulfocarbonate d'amyle.*

Ether isoamyltrithiocarbonique (*de l'alcool amylique de fermentation*).

Préparation. — On distille du sulfocarbonate de sodium avec de l'iodure isoamylique. (Husemann.)

Propriétés. — C'est un liquide jaunâtre, de consistance huileuse, d'odeur insupportable. Il bout à 245°-248°. Densité = 0,877. (Husemann.)

ÉTHERS AMYLPHOSPHOREUX

Il en existe trois, préparés au moyen de l'alcool isoamylique ou alcool amylique de fermentation, qui sont : 1° l'acide amylphosphoreux monobasique et monoalcoolique ; 2° l'éther diamylphosphoreux monoalcoolique ; 3° l'éther triamylphosphoreux formé aux dépens des deux fonctions acides et de la fonction alcoolique de l'acide phosphoreux. La théorie de ces combinaisons a été exposée à propos des éthers éthylphosphoreux.

ACIDE ISOAMYLPHOSPHOREUX

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})PH^3O^6$.
At. : $C^5H^{11}.PH^2O^3$.

Ce corps se forme lorsqu'on fait réagir le trichlorure de phosphore sur l'alcool amylique en présence de l'eau :

$$2C^{10}H^{12}O^2 + PCl^3 + H^2O^2 = (C^{10}H^{10})PH^3O^6 + (C^{10}H^{10})HCl + 2HCl.$$

Lorsqu'on emploie l'alcool amylique anhydre, c'est l'éther diisoamylphosphoreux qui prend naissance :

$$3C^{10}H^{12}O^{2} + PCl^{3} = (C^{10}H^{10})^{2}PH^{3}O^{6} + (C^{10}H^{10})HCl + 2HCl.$$

Dans la pratique, on réalise simultanément la préparation de ces deux corps.

Préparation. — On verse goutte à goutte un volume de trichlorure de phosphore dans un volume d'alcool isoamylique. Le mélange étant effectué et refroidi, on l'étend d'eau glacée de façon à décomposer l'excès de trichlorure de phosphore sans toutefois élever la température du liquide; on agite et on laisse reposer. Il se rassemble à la surface une couche huileuse formée d'acide amylphosphoreux et d'éther diamylphosphoreux. On l'agite à plusieurs reprises avec une solution étendue de carbonate de soude pour former un amylphosphite de sodium soluble dans l'eau ; ces eaux de lavages sont réunies, agitées avec de l'éther pour enlever l'éther diamylphosphoreux qui aurait pu être entraîné, enfin acidulées par de l'acide chlorhydrique étendu qui décompose le sel de sodium et met l'acide en liberté ; celui-ci, au bout d'un certain temps, finit par se rassembler au fond du vase, on le lave à l'eau et on le chauffe très légèrement dans le vide au-dessus de substances avides d'eau. (Würtz.)

Propriétés. — C'est un liquide huileux, plus dense que l'eau. Il est soluble dans l'eau, mais l'acide chlorhydrique l'en sépare complètement; cette solution se décompose à la longue en alcool amylique et acide phosphoreux. Il réduit le nitrate d'argent ; il décompose les carbonates avec effervescence. Il forme des sels, mais ceux-ci sont amorphes ou gélatineux et de plus fort instables. (Würtz.)

Chlorure de l'acide isoamylphosphoreux

Ce composé $(C^{10}H^{10})PHCl^{2}O^{2}$ est un des produits de l'action du trichlorure de phosphore sur l'alcool isoamylique.

Il bout à 173°; sa densité à 0° est de 1.109. (Menschutkin.)

ÉTHER DIISOAMYLPHOSPHOREUX

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^{2}PH^{3}O^{6}$.
At. : $(C^{5}H^{11})^{2}PHO^{3}$.

Syn. : *Phosphite diamylique.*

Préparation. — Le liquide huileux obtenu dans la préparation de l'acide amylphosphoreux, après avoir été agité avec une solution de carbonate de soude pour enlever l'acide amylphosphoreux, est lavé à l'eau, puis exposé dans le vide à une température de 90°-100° au-dessus de substances avides d'eau. (Würtz.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore qui se décompose à la distillation ; sa densité à 19°,5 est de 0,967. Il s'acidifie promptement à l'air, surtout à l'air humide; sa vapeur chauffée au rouge donne, entre autres produits de décomposition du phosphore hydrogène PH^3. Il réduit les sels d'argent. Le chlore l'attaque en donnant des produits qui n'ont pas été étudiés.

Le dosage du phosphore dans ce corps offre de grandes difficultés. On opère sa combustion dans un courant d'oxygène, en employant l'oxyde de cuivre provenant de la décomposition de l'azotate; on pèse le tube qui a servi au dosage du carbone et de l'hydrogène avant et après la combustion, l'augmentation de poids donne le poids de l'acide phosphorique. (Würtz.)

ÉTHER TRIISOAMYLPHOSPHOREUX

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^3PH^3O^6$.
Form. { At. : $(C^5H^{11})^3PO^3$.

Syn. : *Phosphite triamylique.*

Préparation. — On fait réagir le trichlorure de phosphore sur l'amylate de sodium :

$$PCl^3 + 3C^{10}H^{11}NaO^2 = (C^{10}H^{10})^3PH^3O^6 + 3NaCl.$$

Propriétés. — Il distille à 236° dans un courant de vapeur d'eau.

Chlorure amylphosphoplatineux

Lorsqu'on ajoute trois molécules d'alcool amylique à une molécule de chlorure phosphoplatineux dissous dans la benzine, on obtient un liquide épais, visqueux, impossible à purifier : en traitant ce produit par l'ammoniaque et épuisant par l'eau, on obtient un corps ayant pour formule brute : $PH(C^{10}H^{11})^2O^6$. $Pt^2.Az^2H^4.HCl$. (Risler[1].)

ACIDE ISOAMYLPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})PH^3O^8$.
Form. { At. : $C^5H^{11}.PH^2O^4$.

Préparation, — On fait un mélange de poids égaux d'alcool amylique de fermentation et d'acide phosphorique sirupeux, que l'on abandonne à lui-même pendant plusieurs jours dans une étuve portée à la température de 50°-60°; on le neutralise alors par du carbonate de potasse, on l'évapore presque à siccité au bain-marie et on épuise le résidu par de l'alcool à 96° qui ne

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 151.

dissout pas l'amylphosphate de potasse. Celui-ci est dissous dans l'eau et transformé par l'acétate de plomb en amylphosphate de plomb, lequel à son tour est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée est évaporée dans le vide.

Propriétés. — Il constitue une masse d'apparence cristalline, très déliquescente. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Il forme des sels qui sont pour la plupart solubles dans l'eau : le sel de baryum $(C^{10}H^{10})PHBa^2O^8$ cristallise en écailles; celui de plomb $(C^{10}H^{10})PHPb^2O^8$ et celui d'argent $(C^{10}H^{10})PHAg^2O^8$ sont des précipités pulvérulents insolubles dans l'eau. (Guthrie.)

ACIDE DIISOAMYLPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^2PH^3O^8$.
{ At. : $(C^5H^{11})^2PHO^4$.

Préparation. — On verse petit à petit 1 partie de perchlorure ou de perbromure de phosphore dans 2 parties d'alcool amylique de fermentation :

$$4\,C^{10}H^{12}O^2 + PCl^5 = (C^{10}H^{10})^2PH^3O^8 + 2\,(C^{10}H^{10})HCl + 3\,HCl.$$

On verse le produit brut dans de l'eau qu'on sature par du carbonate de soude. Une partie de l'alcool amylique non attaqué se sépare, on le décante; on enlève celui qui pourrait rester mélangé à la solution en l'agitant avec de l'éther. On neutralise cette solution par l'acide chlorhydrique; on l'évapore d'abord au bain-marie, on sépare le chlorure de sodium qui se dépose, enfin on achève l'évaporation dans le vide.

Propriétés. — C'est un liquide peu soluble dans l'eau, décomposable à la distillation. Il forme des sels bien définis. Le sel de baryum $(C^{10}H^{10})^2PH^2BaO^8$ cristallise en longs prismes solubles dans 62 parties d'eau à 18°, et dans 114 parties d'eau à 100°. Les sels de calcium et de magnésium sont également anhydres et cristallisés. On a obtenu deux sels d'argent, l'un neutre $(C^{10}H^{10})^2PH^2AgO^8$, l'autre acide $[(C^{10}H^{10})^2PH^2O^8]^2Ag$. (Kraut.)

ÉTHERS ISOAMYLTHIOPHOSPHORIQUES

ACIDE DIISOSAMYLMONOTHIOPHOSPHORIQUE $(C^{10}H^{10})^2PH^3S^2O^6$.

Il prend naissance lorsqu'on fait réagir le chlorosulfure de phosphore PS^2Cl^3 sur l'alcool isoamylique. C'est un composé fort peu connu. (Chevrier.)

ÉTHER TRIISOAMYLMONOTHIOPHOSPHORIQUE $(C^{10}H^{10})^3PH^3S^2O^6$.

Il se produit sous la réaction du chlorosulfure de phosphore PS^2Cl^3 sur l'amylate de sodium. C'est un liquide distillant sans altération au moyen d'un courant de vapeur d'eau. Densité à 12° = 0,849. (Chevrier.)

ACIDE DIISOAMYLDITHIOPHOSPHORIQUE $(C^{10}H^{10})^2PH^5S^4O^4$.

ÉTHER TRIISOAMYLPERTHIOPHOSPHORIQUE $(C^{10}H^{10})^3PH^3S^8$.

Les deux composés précédents s'obtiennent simultanément lorsqu'on fait réagir le persulfure de phosphore PS^5 sur l'alcool isoamylique; on doit opérer avec précaution, la réaction étant fort vive. On reprend le produit brut par de l'eau qui dissout l'acide diamyldithiophosphorique, tandis que l'éther triamylperthiophosphorique se rassemble au fond du vase.

L'acide diamyldithiophosphorique est obtenu par évaporation de sa solution aqueuse dans le vide. C'est un liquide sirupeux. Les sels qu'il forme avec les métaux alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; ceux des métaux proprement dits y sont insolubles, mais se dissolvent dans la benzine, l'alcool et l'éther; le sel de plomb $(C^{10}H^{10})^2PH^2PbS^4O^4$ cristallise dans l'alcool bouillant en prismes monocliniques fusibles à 70°; les autres sont tous fusibles vers 100°. (Kowalewsky.)

L'éther triamylperthiophosphorique est un liquide jaunâtre visqueux, insoluble dans l'eau, et plus dense qu'elle; il se décompose vers 100° en dégageant de l'éther amylsulfhydrique. (Kowalewsky[1].)

ÉTHER ISOAMYLARSÉNIEUX

Form. $\begin{cases} \text{Éq.} : (C^{10}H^{10})^3AsH^3O^6. \\ \text{At.} : (C^5H^{11})^3AsO^3. \end{cases}$

Syn. : *Arsénite d'isoamyle.*

Préparation. — On fait réagir l'isoamylate de sodium sur le bromure d'arsenic dissous dans l'alcool; on sépare l'éther isoamylarsénieux par des distillations fractionnées dans le vide.

Propriétés. — Ce corps se décompose facilement en présence de l'air humide, de l'eau, de l'alcool étendu d'eau. Il bout à 288° sous la pression ordinaire, mais en se décomposant; sous la pression de 60mm, il distille sans décomposition à 193°-194°. (Crafts.)

ÉTHER ISOAMYLARSÉNIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq.} : (C^{10}H^{10})^3AsH^3O^8. \\ \text{At.} : (C^5H^{11})^3AsO^4. \end{cases}$

Syn. : *Arséniate d'isoamyle.*

Préparation. — On fait réagir l'iodure d'isoamyle sur l'arséniate d'argent sec,

1. Kowalewsky, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIX, p. 303.

en chauffant les deux corps à 100°, en tubes scellés, en présence d'un peu d'éther anhydre.

Propriétés. — Il n'a pu être préparé complètement pur ; il est très-facilement décomposé par l'eau et ne peut être distillé, même dans le vide, sans décomposition. (Crafts.)

ÉTHER ISOAMYLBORIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^3BoO^3.3HO$.
At. : $(C^5H^{11})^3BoO^3$.

Syn. : *Borate d'isoamyle.*

Préparation. — On fait passer des vapeurs de chlorure de bore dans l'alcool isoamylique :

$$BoCl^3 + 3\,C^{10}H^{12}O^2 = (C^{10}H^{10})^3BoH^3O^6 + 3\,HCl.$$

Il se dégage de l'acide chlorhydrique et à la fin de l'opération le liquide finit par se séparer en deux couches. On décante la couche supérieure, on la distille en recueillant ce qui passe entre 260° et 280° ; on rectifie une seconde fois à 270°-275°. (Ebelmen et Bouquet.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'apparence huileuse ; il brûle avec une flamme blanche bordée de vert. Densité à 0° = 0,870 ; point d'ébullition : 270°-275° (Ebelmen et Bouquet). Densité à 0° = 0,872 ; point d'ébullition : 254°. (Schiff.)

Ebelmen a obtenu en chauffant ensemble de l'alcool isoamylique et de l'anhydride borique un corps auquel il assigne pour formule $(C^{10}H^{10})^2(H^2O^2)(BoO^3)^4$: les propriétés qu'il lui attribue ne permettent pas de le considérer comme un composé défini, pas plus que son analogue de la série éthylique.

Les éthers amylboriques mixtes ont été décrits à la suite des éthers méthyl et éthylboriques.

ÉTHER ISOAMYLSILICIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^4Si^2O^4.\ 4HO$.
At. : $(C^5H^{11})^4Si^4O^4$.

Syn. : *Silicate d'isoamyle.*

Préparation. — On verse de l'alcool isoamylique dans du chlorure de silicium :

$$Si^2Cl^4 + 4\,C^{10}H^{12}O^2 = (C^{10}H^{10})^4Si^2O^4, 4\,HO + 4\,HCl\,;$$

il n'est pas nécessaire de refroidir, car dans les premiers instants, la tempé-

rature s'abaisse d'elle-même par suite du dégagement considérable d'acide chlorhydrique, puis, le dégagement gazeux se ralentissant, elle s'élève peu à peu d'une quantité suffisante pour achever la réaction. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on distille en recueillant ce qui passe entre 320°-340°; on rectifie une deuxième fois à 322°-325°. (Ebelmen.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant à 322°-325°; densité à 20° = 0,868. Il brûle avec une flamme blanche qui dépose de la silice en poudre impalpable. L'eau le décompose beaucoup plus lentement que le silicate d'éthyle. (Ebelmen.)

Les éthers amylsiliciques mixtes ont été décrits à la suite des chlorhydrines méthyl et éthylsiliciques.

ÉTHER ISOAMYLFORMIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^2H^2O^4$.
{ At. : $C^5H^{11}.CHO^2$.

Syn. : *Formiate d'isoamyle.*

Préparation. — 1. On chauffe, après une digestion préalable de quelques heures, de l'alcool isoamylique avec un mélange de glycérine et d'acide oxalique employé en excès; on opère comme pour l'éther éthylformique. (Lorin.)

2. On distille ensemble 6 parties d'alcool isoamylique, 7 parties de formiate de sodium desséché et 10 parties d'acide sulfurique, en opérant comme dans toutes les préparations analogues. (Kopp.)

Propriétés. — C'est un liquide très mobile, possédant une agréable odeur de fruits. Il bout à 123°,3 sous la pression de 760mm (Schumann). Densité à 21° = 0,8743 (Kopp); à 15° = 5,8809. (Mendelejew.)

ÉTHER TRIISOAMYLORTHOFORMIQUE

Form. { Éq.: $(C^{10}H^{10})^3C^2H^2O^4.H^2O^2$.
{ At. : $CH(OC^5H^{11})^3$.

Syn. : *Orthoformiate, sous-formiate triisoamylique.*

On le prépare comme l'éther éthylorthoformique en faisant réagir sur le chloroforme soit l'amylate de sodium, soit le sodium et l'alcool amylique.

C'est un liquide incolore, huileux, insoluble dans l'eau. Il bout à 267° environ, mais en se décomposant partiellement. Densité = 0,864. (Deutsch.)

ÉTHERS AMYLACÉTIQUES

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^4H^4O^4$.
{ At. : $(C^5H^{11})C^2H^3O^2$.

ÉTHER AMYLACÉTIQUE NORMAL (*de l'alcool amylique normal ou propyléthylique*).

On le prépare au moyen de l'iodure d'amyle normal et de l'acétate d'argent.

Il bout à 148°,4 sous la pression de 757^{mm} Densité à 0°=0,8963; à 20° = 0,8792. (Lieben et Rossi.)

ÉTHER AMYLACÉTIQUE INACTIF (*de l'alcool isopropyléthylique ou alcool amylique inactif*).

Il se prépare comme le précédent au moyen de l'iodure d'amyle inactif.

Il bout à 138°,6 sous la pression de 747^{mm} (Balbiano); à 140° sous la pression de 760^{mm}. (Schorlemmer.)

ÉTHER ISOAMYLACÉTIQUE (*de l'alcool isoamylique ou alcool amylique de fermentation*).

Préparation. — 1. On chauffe au bain d'huile à 120°, en tubes scellés, l'éther isoamyliodhydrique avec de l'acétate d'argent sec. On distille; on le purifie comme ci-après.

2. On distille un mélange formé de 1 partie d'acide sulfurique et de 1 partie d'alcool amylique avec 2 parties d'acétate de potassium sec. On agite le produit distillé avec de l'acide acétique étendu de son volume d'eau qui dissout l'excès d'alcool amylique dont on le débarrasserait difficilement par distillations fractionnées, et qui ne dissout qu'une très petite quantité d'éther amylacétique (Berthelot) ; on l'agite ensuite avec une solution alcaline étendue ; on le déshydrate sur du chorure de calcium fondu, et enfin on le rectifie sur de l'oxyde de plomb. (Cahours.)

Propriétés. — Ce corps possède une odeur agréable de poire jargonnelle qui se développe surtout lorsqu'on l'étend d'alcool ; on l'emploie, ainsi étendu, à aromatiser les bonbons dits anglais. Il bout à 138° (Friedel et Crafts); à 137°,6 sous la pression de 745^{mm}; densité à 0° = 0,8837, à 15° = 0,8762 (Kopp).

Un courant de chore sec employé d'abord à froid, puis à 100°, le transforme à la lumière diffuse en un dérivé bichloré insoluble dans l'eau, décomposable à la distillation ; à la lumière solaire il se fait des produits de substitution plus avancée. (Cahours.)

Chauffé au bain d'huile à 180°, en tubes scellés, pendant six heures, avec du protochlorure de phosphore, il se transforme en chlorure d'acétyle et éther amylchlorhydrique :

$$3\,(C^{10}H^{10})C^4H^4O^4 + 2PCl^3 = 2\,PO^3 + 3\,C^4H^3ClO^2 + 3(C^{10}H^{10})HCl.$$

(Schlagdenhaufen.)

Lorsqu'on le maintient pendant quarante heures à 240° avec de l'alcool absolu en vase clos, une partie de l'alcool amylique est déplacé, il se forme de l'éther acétique et de l'alcool amylique qu'on peut séparer par distillation fractionnée. (Friedel et Crafts.)

ÉTHER ACÉTIQUE DU DIÉTHYLCARBINOL.

Préparation. — On fait réagir l'iodure du diéthylcarbinol sur l'acétate d'argent sec délayé dans l'éther anhydre. On distille, on lave le produit distillé au moyen d'une solution alcaline, on le sèche sur du chlorure de calcium fondu.

Propriétés. — Il bout à 132° sous la pression de 741^{mm},3. Densité à 0°=0,909. (Wagner et Saytzeff.)

ÉTHER ACÉTIQUE DU MÉTHYLPROPYLCARBINOL.

Il se prépare comme le précédent.

Il bout à 133°-135°; densité à 0°=0,9222 (Wagner et Saytzeff). Il bout d'après Friedel à 130°-135° et d'après Schorlemmer à 134°-137°.

ÉTHER ACÉTIQUE DU MÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

On le prépare comme les deux précédents.

Il bout à 125°. (Würtz.)

ÉTHER AMYLACÉTIQUE TERTIAIRE (*De l'éthyldiméthylcarbinol*).

Préparation. — On décompose l'acétate d'argent sec, délayé dans l'éther anhydre et maintenu à 0°, par une quantité équivalente d'iodure d'amyle tertiaire. On distille en recueillant ce qui passe au-dessus de 100°; on neutralise le liquide distillé par une solution de carbonate de soude, et on le rectifie après l'avoir déshydraté sur du chlorure de calcium fondu. (Würtz.)

Propriétés. — Il bout à 124°-125° sous la pression de 750^{mm}. Densité à 0°=0,8909; à 19°=0,8738. Maintenu à une température de 150°-200°, il se dissocie en acide acétique et amylène (Würtz). Les lois de cette dissociation ont été étudiées en détail par Menschutkine[2].

ÉTHER ISOAMYLTRICHLORACÉTIQUE

$C^{10}H^{10}(C^4HCl^3O^4)$.

On le prépare en additionnant un mélange fait en proportions équivalentes d'alcool isoamylique et d'acide trichloracétique, de la quantité d'acide sulfurique

1. Voir *Comptes rendus*, t. XCV, p. 648.

théoriquement nécessaire pour la formation d'un bihydrate, et en opérant comme il a été prescrit pour l'éther éthyltrichloracétique.

Ce corps est liquide et bout à 217°.

(A. Clermont.)

ÉTHERS ISOAMYLBROMACÉTIQUES

L'éther *isoamylmonobromacétique* $(C^{10}H^{10})C^4H^3BrO^4$ se prépare comme le monobromacétate d'éthyle. Il bout à 207°, mais en se décomposant partiellement. (Perkin et Duppa.)

L'éther *isoamyldibromacétique* $(C^{10}H^{10})C^4H^2Br^2O^4$, préparé comme le dibromacétate d'éthyle, n'a pas été isolé à l'état de pureté.

Il en est de même de l'éther *isoamyliodacétique*.

ÉTHER ISOAMYLBUTYRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^8H^8O^4$.
At. : $C^5H^{11}.C^4H^7O^2$.

ÉTHER DE L'ACIDE BUTYRIQUE NORMAL.

Il bout à 178°,6 sous la pression de 760^{mm} (Schumann). Densité à 0° = 0,882. On le prépare comme le suivant.

ÉTHER DE L'ACIDE ISOBUTYRIQUE.

Préparation. — On mélange 528 grammes d'alcool isoamylique et 756 grammes d'isobutyrate de potassium sec, on ajoute peu à peu et en refroidissant 588 grammes d'acide sulfurique; on sépare l'éther par affusion d'eau, on le dessèche et on le soumet à la distillation fractionnée. (Pierre et Puchot.)

Propriétés. — Il possède une odeur de pomme de reinette. Il bout à 170°,3 sous la pression de 760^{mm} (Pierre et Puchot); à 168° (Schumann). Densité à 0° = 0,8769, à 15° = 0,852. Indice de réfraction = 1,402.

ÉTHER ISOAMYLISOVALÉRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^{10}H^{10}O^4$.
At. : $C^5H^{11}.C^5H^{10}O^2$.

Syn. : *Isovalérate d'isoamyle.*

Préparation. — 1. On chauffe au bain-marie 3 parties d'isovalérate de

sodium sec avec un mélange de 2 parties d'alcool amylique et de 2 parties d'acide sulfurique : on précipite l'éther formé par affusion d'eau, on le déshydrate et on le rectifie. (Piesse.)

2. On mélange 540 grammes d'alcool amylique avec 850 grammes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; dans ce liquide, refroidi par de la glace et du sel, on ajoute 250 grammes d'eau et on projette peu à peu 675 grammes de bichromate de potasse pulvérisé. Il se forme simultanément de l'aldéhyde et de l'acide valérique avec de l'éther amylvalérique. Le produit brut étant refroidi, on sépare la couche huileuse surnageante et on isole l'éther amylvalérique par des distillations fractionnées, après avoir enlevé l'acide valérique en l'agitant avec une liqueur alcaline. (Pierre et Puchot.)

Sous l'influence de la chaleur, l'aldéhyde valérique se polymérise et son point d'ébullition s'élève constamment ; il est donc très difficile d'appliquer efficacement la distillation fractionnée à un pareil mélange ; il vaut mieux l'agiter d'abord avec une solution alcaline pour enlever l'acide valérique, puis avec une solution saturée de bisulfite de sodium qui forme avec le valéral une combinaison cristallisée ; la partie liquide, séparée du valéral-sulfite de sodium, est alors lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium fondu, et enfin rectifiée. (E. L.)

Propriétés. — Cet éther possède une odeur de fruits rappelant celle de la menthe. Il bout sous la pression normale à 187°-188° (Kopp), à 190° (Pierre et Puchot). Densité à 0° = 0,874 ; à 10° = 0,866 à 20° = 0,858 ; à 50° = 0,833 ; à 100° = 0,787. (Pierre et Puchot.)

ÉTHER ISOAMYLCAPROIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^{12}H^{12}O^4$.
At. : $C^5H^{11}.C^6H^{11}O^2$.

Syn. : *Caproate d'isoamyle.*

C'est un produit accessoire de la préparation de l'acide caproïque (isobutylacétique) par le cyanure d'amyle. On neutralise l'acide caproïque brut par du carbonate de sodium et on ajoute de l'eau ; le caproate alcalin reste en solution et l'éther amylcaproïque vient surnager ; on le déshydrate sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie. (Brazier et Gossleth.)

Il est moins dense que l'eau ; il bout à 211°.

ÉTHER ISOAMYLCAPRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^{20}H^{20}O^4$.
At. : $C^5H^{11}.C^{10}H^{19}O^2$.

Syn. : *Éther amyldécylique. Caprate d'isoamyle.*

Cet éther existe en abondance dans l'eau-de-vie de marc ; on le retire des

queues de distillation de ces eaux-de-vie dont il forme la plus grande partie.

Il est plus léger que l'eau. Il bout vers 275°-290° en se décomposant partiellement. (Grimm.)

Les éthers suivants se préparent comme les éthers correspondants de la série éthylique, c'est-à-dire en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la solution de l'acide dans l'alcool isoamylique. Pour les purifier, on agite la couche éthéro-alcoolique qui se sépare avec un peu de chaux éteinte et d'éther ordinaire afin d'enlever l'acide en excès; la solution est ensuite exposée à une température de 100° pour expulser l'éther et l'alcool isoamylique ; enfin le résidu est mis à cristalliser dans l'alcool éthylique bouillant. On obtient ainsi les éthers suivants :

ÉTHER ISOAMYLMARGARIQUE OU PALMITIQUE[1] $(C^{10}H^{10})C^{32}H^{32}O^{4}$. — Substance molle, non cristallisée, fusible à + 13°,5 (Duffy), à + 9° (Berthelot), soluble seulement dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

ÉTHER ISOAMYLSTÉARIQUE $(C^{10}H^{10})C^{36}H^{36}O^{4}$. — Masse molle, semi-visqueuse, fusible à 25°, soluble seulement dans l'alcool et l'éther bouillants. (Duffy.)

ÉTHER ISOAMYLARACHIQUE $(C^{10}H^{10})C^{40}H^{40}O^{4}$. — Il cristallise sous forme d'écailles fusibles à 44°,8—45°. (Caldwell.)

ÉTHER ISOAMYLMÉLISSIQUE $(C^{10}H^{10})C^{60}H^{60}O^{4}$. — Il cristallise en aiguilles blanches, brillantes, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, la benzine, et fusibles à 69°. (Pieverling.)

ÉTHERS AMYLBENZOIQUES

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^{14}H^{6}O^{4}$.
At. : $C^{5}H^{11}.C^{7}H^{5}O^{2}$.

ÉTHER ISOAMYLBENZOIQUE (*de l'alcool amylique de fermentation*).

Formation. — On chauffe en vase clos l'éther éthylbenzoïque soit avec l'alcool isoamylique à 220°-240°, soit avec l'éther amylacétique à 300° (Friedel et Crafts). Il se forme dans le premier cas de l'alcool éthylique et de l'éther amylbenzoïque, et dans le second de l'éther amylbenzoïque et de l'éther éthylacétique.

Préparation. — On distille un mélange à parties égales d'alcool amylique et d'acide sulfurique avec un excès de benzoate de potassium; on agite le

1. Voir la note relative à l'acide margarique : *Éther éthylmargarique.*

produit distillé avec une solution alcaline et on le déshydrate avec du chlorure de calcium fondu. (Riecker.)

Propriétés. — C'est un liquide huileux, bouillant à 260°,7 sous la pression de 745^{mm} (Kopp), à 261° sous la pression de 760^{mm}. (Troost.)

Densité à 0° = 1,0039 ; à 19°,4 = 0,9925°. (Kopp.) Densité de vapeur = 6,69. (Théorie = 6,65). (Troost.)

ÉTHER AMYLBENZOIQUE TERTIAIRE (*de l'éthyldiméthylcarbinol*).

Préparation. — On décompose le benzoate d'argent délayé dans l'éther par une quantité équivalente d'iodure d'amyle tertiaire, en ayant soin de maintenir la température à 0°. On filtre le liquide éthéré, on chasse l'éther par distillation et on rectifie aux environs de 240° ; on agite ensuite le produit distillé d'abord avec une liqueur alcaline, puis avec du chlorure de calcium fondu, sans rectifier de nouveau. (Würtz.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, très mobile, bouillant vers 240°. Densité à 0° = 1,007. (Würtz.)

ÉTHER AMYLTHIOBENZOIQUE

Cet éther $(C^{10}H^{10})C^{14}H^{6}S^{2}O^{2}$ se prépare comme l'éther éthylthiobenzoïque au moyen du chlorure de benzoïle et du mercaptan amylique :

$$C^{14}H^{5}ClO^{2} + (C^{10}H^{10})H^{2}S^{2} = (C^{10}H^{10})C^{14}H^{6}S^{2}O^{2} + HCl.$$

C'est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, bouillant à 271°, mais avec décomposition partielle. (Tüttscheff.)

ÉTHER ISOAMYLCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^{10}H^{10}(C^{2}HAzO^{2})$.
At. : $C^{5}H^{11}.CAzO$.

Syn. : *Isocyanate d'amyle de Cloëz.*

On le prépare comme ses homologues inférieurs éthyliques et méthylique. Mais, dans ce cas particulier, les produits secondaires de la réaction sont très abondants et rendent sa purification difficile. (Cloëz.)

Il a été peu étudié. Il bout aux environs de 200°, avec décomposition partielle. (Hoffmann et Olshausen.)

ÉTHER ISOAMYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^{10}H^{10}(C^2HAzS^2)$.
At. : $C^5H^{11}.CAzS$.

Préparation. — On le prépare comme l'éther éthylsulfocyanique : soit en distillant du sulfocyanate et de l'isoamylsulfate de potassium ou de calcium (Ossian Henry); soit en chauffant à 100°-150° de l'iodure d'isoamyle additionné d'alcool isoamylique avec un sulfocyanate alcalin. (Schlagdenhaufen.)

Propriétés. — Il bout vers 200°. Densité à 20° = 0,905.

ÉTHER ISOAMYLOXALIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})C^4H^2O^8$.
At. : $C^5H^{11}.C^2HO^4$.

Syn. : *Acide isoamyloxalique.*

Préparation. — Un mélange de 2 molécules d'acide oxalique sec et de 1 molécule d'alcool isoamylique est abandonné à lui-même pendant quelques jours, puis porté pendant une demi-heure environ à 100°. Il se forme deux couches; la couche inférieure est une solution aqueuse saturée d'acide oxalique et renfermant un peu d'acide amyloxalique; la couche supérieure est un mélange d'acide amyloxalique et d'éther amyloxalique. On la laisse refroidir afin de laisser déposer l'acide oxalique qu'elle peut tenir en dissolution, puis on la sature à chaud par du carbonate de calcium, l'amyloxalate de chaux cristallisé par refroidissement. On le dissout dans l'eau, on le traite par une quantité calculée d'acide sulfurique et on évapore la liqueur filtrée dans le vide sec. (Balard.)

Propriétés. — C'est un liquide huileux, très-instable, que l'eau bouillante décompose très rapidement.

Il forme des sels qui cristallisent en lames nacrées, grasses au toucher; ils sont très-peu stables et leurs solutions doivent être évaporées dans le vide. Le sel de chaux dont on vient de voir la préparation a pour formule $(C^{10}H^{10})C^4HCaO^8 + H^2O^2$; il sert à préparer les autres par double décomposition. Le sel d'argent a pour formule $(C^{10}H^{10})C^4HAgO^8$; la lumière le décompose. (Balard.)

ÉTHER ISOAMYLOXALIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})^2C^4H^2O^8$.
At. : $(C^5H^{11})^2C^2O^4$.

Syn. : *Oxalate d'isoamyle.*

Il prend naissance dans les équilibres qui s'établissent entre l'éther diéthyloxalique et l'alcool isoamylique, à la suite du déplacement partiel de l'alcool éthylique par l'alcool amylique, lorsqu'on chauffe ces deux corps à la température de 220°-250° en vases clos (Friedel et Crafts). (V. *Généralités* et *Éther éthyloxalique.*)

Préparation. — La liqueur huileuse provenant de l'opération précédente et dont on a retiré l'amyloxalate de chaux est soumise à la distillation fractionnée à la température de 260°-265° (Balard). Lorsqu'on ne l'a pas ainsi préalablement séparée de l'acide amyloxalique, elle fournit entre 155° et 165° un liquide renfermant une grande quantité d'éther amylformique provenant de la décomposition de l'acide amyloxalique, puis le thermomètre monte rapidement à 260°-265° et il distille presque exclusivement de l'éther amyloxalique neutre. (Cahours et Demarçay.)

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 265°; sa densité est de 0,968 à 11°. L'eau le dédouble facilement en acide oxalique et alcool amylique. L'ammoniaque aqueuse le décompose en alcool amylique et oxamide; l'ammoniaque alcoolique ou le gaz ammoniac sec en alcool amylique et oxamate d'amyle. (Balard.)

Dérivés de l'éther amyloxalique.

Cet éther, traité par le zinc-méthyle (ou mieux par l'iodure de méthyle en présence de zinc), fournit l'éther méthylique de l'acide diméthoxalique $C^2H^2(C^4H^2[C^2H^3]^2O^6)$, lequel représente de l'acide oxalique dans lequel O^2 est remplacé par $(C^2H^3)^2$.

De même, la réaction du zinc-éthyle donne naissance à l'éther éthylique de l'acide diéthoxalique $C^{12}H^{12}O^6 = C^4H^2[C^4H^5]^2O^6$, qui représente de l'acide oxalique dans lequel O^2 est remplacé par $(C^4H^5)^2$; et celle du zinc-amyle (ou, ce qui revient au même, celle de l'iodure d'amyle en présence du zinc), donne naissance à l'éther amylique de l'acide diamyloxalique $C^{24}H^{24}O^6 = C^4H^2[C^{10}H^{11}]^2O^6$. (Franckland et Duppa.)

ÉTHER MÉTHYLAMYLOXALIQUE

$(C^2H^2)(C^{10}H^{10})C^4H^2O^8$.

On soumet à la distillation sèche un mélange d'amyloxalate et de méthylsulfate de potassium :

$$(C^{10}H^{10})C^4HKO^8 + (C^2H^2)S^2HKO^8 = \underbrace{(C^2H^2)(C^{10}H^{10})C^4H^2O^8}_{\text{Éther méthylamyloxalique.}} + S^2K^2O^8.$$

(Chancel.)

ÉTHER ÉTHYLAMYLOXALIQUE

$$(C^4H^4)(C^{10}H^{10})C^4H^2O^5.$$

On prépare ce corps comme le précédent avec l'éthyloxalate et l'amylsulfate de potassium :

$$(C^4H^4)C^4HKO^8 + (C^{10}H^{10})S^2HKO^8 = \underbrace{(C^4H^4)(C^{10}H^{10})C^4H^2O^8}_{\text{Éther éthylamyloxalique.}} + S^2K^2O^8$$

(Chancel.)

ÉTHER ISOAMYLSUCCINIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } (C^{10}H^{10})C^8H^6O^8. \\ \text{At. : } (C^5H^{11})^2C^4H^4O^4. \end{cases}$

Syn. : *Succinate d'isoamyle.*

On le prépare comme l'éther éthylsuccinique.

Il bout à 290° (corr.) sous la pression de 728mm. Densité à 13° = 0,9612. (Guareschi Del-Zanna[1].)

ÉTHER ISOAMYLSÉBACIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } (C^{10}H^{10})^2C^{20}H^{18}O^8. \\ \text{At. : } (C^5H^{11})^2C^{10}H^{16}O^4. \end{cases}$

On le prépare en chauffant avec de l'acide sulfurique un mélange d'alcool isoamylique et d'acide sébacique.

Il bout à 366°. Sa densité à 18° est égale à 0,951. (Neison.)

ÉTHER ISOAMYLTÉRÉPHTALIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } (C^{10}H^{10})^2C^{16}H^6O^8. \\ \text{At. : } (C^5H^{11})^2C^8H^4O^4. \end{cases}$

Syn. : *Éther isoamylparaphtaliqu*

On le prépare comme l'éther éthylique, en faisant réagir sur l'alcool iso-

1. Guareschi Del-Zanna, *Berichte der deut. Chem. Gesell.*, XII, p. 1699.

amylique le chlorure de paraphtalyle, ou sur l'iodure isoamylique le paraphtalate d'argent.

Ses propriétés sont peu connues. Il cristallise dans l'alcool en houppes nacrées, fusibles à la température du corps. (Warren de la Rue et H. Müller.)

---

§ VI

ÉTHERS DES ALCOOLS HEXYLIQUES

La théorie admet l'existence de 17 alcools hexyliques différents (8 primaires, 6 secondaires et 3 tertiaires). Sept d'entre eux sont connus, savoir : 1 primaire, l'alcool hexylique normal ou α-hexylique ; 3 secondaires, qui sont : le méthylbutylcarbinol ou alcool β-hexylique, l'éthylpropylcarbinol et le méthylisobutylcarbinol ou alcool pinakolique ; 3 tertiaires, qui sont : le diméthylpropylcarbinol, le diméthylisopropylcarbinol et le diéthylméthylcarbinol.

ÉTHERS ÉTHYLHEXYLIQUES

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{12}H^{14}O^2 — C^{12}H^{12}(C^4H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^6H^{13}.O$.

ÉTHER ÉTHYLHEXYLIQUE NORMAL (*de l'alcool hexylique normal*).

On le forme au moyen du chlorure d'hexyle normal et de la potasse alcoolique. Il bout à 134°-137°. (Lieben et Janecek.)

ÉTHER ÉTHYLHEXYLIQUE SECONDAIRE (*de l'alcool hexylique dérivé de l'hexylène retiré des pétroles*).

On le prépare comme le précédent, au moyen du chlorure d'hexyle secondaire. Il bout à 132°-133°. (Reboul et Truchot, Schorlemmer.)

En traitant l'éther bichloré par le zinc-éthyle, Lieben a obtenu un éther éthylhexylique isomérique bouillant à 131°,4 sous la pression de 750 millimètres et possédant à 0° une densité de 0,7865.

ÉTHER HEXYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^{12}H^{12})C^{12}H^{14}O^2$.
At. : $(C^6H^{13})^2O$.

Syn. : *Éther hexylhexylique, — Oxyde d'hexyle.*

En traitant par l'oxyde d'argent humide l'iodure d'hexyle secondaire (dérivé

de la mannite), il se forme plusieurs produits, et entre autres un liquide huileux, insoluble dans l'eau, bouillant à 205°,5-208°,5 sous la pression de 751^{mm}, que l'on sépare au moyen de distillations fractionnées. Erlenmeyer et Wanklyn, qui l'ont isolé, lui ont trouvé une composition se rapprochant tellement de la théorie, qu'ils le considèrent comme l'éther hexylique secondaire du méthylbutylcarbinol. (Erlenmeyer et Wanklyn.)

ÉTHERS HEXYLCHLORHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^{12}H^{12}.HCl$. / At. : $C^6H^{13}.Cl$.

Syn. : *Chlorures d'hexyle.*

ÉTHER HEXYLCHLORHYDRIQUE NORMAL *(de l'alcool normal ou α-hexylique).*

Préparation. — On traite par le chlore l'hexane normal : soit celui retiré par Pelouze et Cahours des pétroles d'Amérique, soit celui retiré par Le Bel des huiles de Pechelbronn, soit celui que l'on obtient dans la distillation sèche de la paraffine des acides subérique et œnanthylique, et des autres acides gras proprement dits. Ce carbure, traité par le chlore, fournit une série de composés chlorés dont le premier terme constitue l'éther hexylchlorhydrique normal. Il se forme en même temps un peu d'éther hexylchlorhydrique secondaire.

Propriétés. — Il bout à 125°-128° ; sa densité est de 0,892 à 0° et de 0,819 à 23°. (Pelouze et Cahours.) Le chlore le transforme en produits chlorés qui sont : 1° $C^{12}H^{12}Cl^2$ (point d'ébullition : 180°-184°, densité à 20° = 1,087) ; 2° $C^{12}H^{11}Cl^3$ (point d'ébullition : 215°-218°, densité à 21° = 1,193) ; 3° $C^{12}H^8Cl^6$ (point d'ébullition : 285°-290°, densité à 20° = 1,1598). (Cahours.)

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU MÉTHYLBUTYLCARBINOL *(ou alcool β-hexylique).*

Il se forme en même temps que l'éther chlorhydrique normal dans la chloruration de l'hexane normal.

On le prépare en chauffant à 100° en vase clos de l'alcool β-hexylique saturé d'acide chlorhydrique gazeux et sec, et précipitant l'éther par affusion d'eau.

C'est un liquide huileux, plus léger que l'eau, bouillant à 125°-126°. Il donne avec la potasse alcoolique de l'hexylène. (Erlenmeyer et Wanklyn.)

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU MÉTHYLISOBUTYLCARBINOL *(ou alcool pinakolique).*

Il se prépare comme le précédent au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'alcool pinakolique.

Il bout à 112°-114°. Densité à 0° = 0,8991 ; à 25° = 0,8749. (Friedel et Silva.)

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU MÉTHYLDIÉTHYLCARBINOL.

On fait réagir sur cet alcool tertiaire le perchlorure de phosphore; on sépare l'éther par affusion d'eau, et on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu, sans le rectifier.

Il bout vers 110°. (Boutterow.)

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU DIMÉTHYLPROPYLCARBINOL.

On le prépare comme les précédents au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'alcool correspondant.

Il bout vers 100°. (Boutterow.)

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU DIMÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

Il se forme par l'union directe de l'acide chlorhydrique gazeux et du tétraméthyléthylène.

Il bout à 112° sous la pression de 750mm. Densité à 0° = 0,8966; à 19° = 0,8784. Il se prend en cristaux dans un mélange réfrigérant. (Pawlow.)

Enfin le *diisopropyle*, traité par le chlore, donne un chlorure d'hexyle tertiaire bouillant à 122° et dont la densité = 0,8991 à 0°, et 0,8749 à 25°. (Silva.) La constitution de l'alcool dont il dérive n'est pas élucidée.

ÉTHERS HEXYLBROMHYDRIQUES

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} : (C^{12}H^{12})HBr. \\ \text{At.} : C^6H^{13}.Br. \end{cases}$$

Syn.: *Bromures d'hexyle.*

ÉTHER HEXYLBROMHYDRIQUE NORMAL (*de l'alcool normal ou α-hexylique*).

On le prépare en chauffant à 100° l'alcool normal avec une solution saturée d'acide bromhydrique. On ne peut l'obtenir par l'action du brome sur l'hexane normal, car il ne se forme que du bibromure d'hexylène $C^{12}H^{12}Br^2$ bouillant à 210°-212° (Pelouze et Cahours), accompagné d'une petite quantité de bromure d'hexyle secondaire. (Schorlemmer.)

Il bout à 155°,5 (corr.). Densité à 0° = 1,193; à 20° = 1,172. (Lieben et Janecek.)

ÉTHER BROMHYDRIQUE DU MÉTHYLBUTYLCARBINOL (*ou de l'alcool β-hexylique*).

Il se forme en petite quantité dans l'action du brome sur l'hexane normal.

Il bout à 143°-145°. (Schorlemmer.)

ÉTHERS HEXYLIODHYDRIQUES

Form. { Éq : $(C^{12}H^{12}).HI$.
At. : $C^6H^{13}.I$.

Syn.: *Iodures d'hexyle.*

ÉTHER HEXYLIODHYDRIQUE NORMAL (*de l'alcool normal ou alcool α-hexylique*).

Il se forme lorsqu'on chauffe à 100° l'alcool normal avec de l'acide iodhydrique en solution saturée.

Préparation. — 1. On chauffe l'éther hexylchlorhydrique normal avec de l'iodure de potassium dissous dans l'alcool ; on précipite l'éther par l'eau et on soumet à la distillation fractionnée le liquide huileux qui vient surnager.

2. On fait réagir sur l'alcool hexylique normal l'iode en présence du phosphore rouge ; on distille.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, rougissant rapidement à la lumière. Il bout à 179°,5 (Fr. et Z.), à 181°,4 (L. et J.). Densité à 0° = 1,4607 ; à 20° = 1,4363. (Lieben et Janecek—Franchimont et Zincke.)

Celui que Pelouze et Cahours ont préparé au moyen des hexanes retirés des pétroles bouillait à 172°-175°.

ÉTHER IODHYDRIQUE DU MÉTHYLBUTYLCARBINOL (*ou de l'alcool β-hexylique*).

On le forme par l'action de l'acide iodhydrique à 100° sur l'alcool β-hexylique (Mertz et Veil), ou sur l'oxyde de diallyle (Wurtz). Il prend également naissance lorsqu'on effectue la réduction de la dulcite, de la mélampyrite et plus spécialement de la mannite, sous l'influence de l'acide iodhydrique. (Erlenmeyer et Wanklyn.) Cette dernière réaction peut se représenter ainsi :

$$C^{12}H^{14}O^{2} + 11HI = (C^{12}H^{12})HI + 6H^{2}O^{2} + 20\,I.$$

Préparation. — 1. On distille rapidement dans un courant d'acide carbonique 24 grammes de mannite avec 300 grammes d'acide iodhydrique (en solution bouillant à 126°). Le produit distillé se sépare en deux couches ; la couche inférieure est distillée de nouveau sur de l'eau et dans un courant d'acide carbonique pour éviter la mise en liberté d'iode et d'acide iodhydrique. (Erlenmeyer et Wanklyn.)

2. On arrose 96 grammes d'iode de 86 grammes d'eau, on y projette par petits fragments 20 grammes de phosphore blanc ; quand tout l'iode est dissous, on ajoute 10 grammes de phosphore rouge. Ensuite on chasse l'air par un courant d'acide carbonique, on chauffe doucement et on projette alternativement dans le liquide 50 grammes de mannite et 10 grammes de phosphore

rouge. Finalement, on distille dans un courant d'acide carbonique. On rectifie de nouveau dans un courant d'acide carbonique. (Hecht[1].)

3. Voici une modification de ce procédé : on place dans une cornue tubulée 75 grammes d'iode et 130 grammes d'eau que l'on additionne de la quantité de phosphore nécessaire pour dissoudre l'iode. On ajoute alors 25 grammes de mannite et on distille dans un courant d'acide carbonique tant qu'il passe de l'iodure d'hexyle ; on laisse refroidir ; on ajoute de nouveau 25 grammes de mannite et ainsi de suite : le rendement est très satisfaisant. (Domac.)

Propriétés. — Cet éther bout à 167° sous la pression de 721^{mm},3. Densité à 0° = 1,4526. Chauffé avec du chlorure d'iode successivement à 150°, 200°, 240°, en saturant de chlore à chaque fois jusqu'à ce que tout l'iode, d'abord séparé, soit transformé en chlorure d'iode et qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on obtient comme produit final de la benzine perchlorée $C^{12}Cl^6$, fusible à 222°,5 et distillant à 309°, identique avec celle dérivée de la benzine ; il se forme accessoirement du formène et de l'éthylène perchlorés. (Crafft.)

L'acide chromique étendu l'oxyde et le transforme en acides acétique et butyrique. (Hecht[2].)

Une ébullition prolongée avec 50 parties d'eau le dédouble en alcool β-hexylique avec formation secondaire d'hexylène et d'acide iodhydrique en petite quantité. (Niederist.) C'est ainsi qu'on prépare l'alcool β-hexylique ou méthylbutylcarbinol.

ÉTHER IODHYDRIQUE DE L'ÉTHYLPROPYLCARBINOL.

Il se prépare au moyen de l'acide iodhydrique et de l'alcool correspondant. Il bout à 164°-166°. (Œschner de Coninck.)

Wurtz a préparé, à l'aide d'un hexylène provenant des huiles empyreumatiques de marc, un iodure d'hexyle secondaire bouillant à 150°.

ÉTHER IODHYDRIQUE DE L'ÉTHYLISOPROPYLCARBINOL (*ou alcool pinakolique*).

On le prépare au moyen de l'alcool pinakolique et de l'iodure de phosphore. Il bout à 140°-144°, mais avec décomposition partielle en hexylène et acide iodhydrique. Densité à 0° = 1,4739 ; à 25° = 1,442. (Friedel et Silva.)

ÉTHER IODHYDRIQUE DU DIMÉTHYLPROPYLCARBINOL.

On l'obtient au moyen de l'acide iodhydrique et de l'alcool correspondant. Il bout à 142°. (Jawein.)

ÉTHER IODHYDRIQUE DU DIMÉTHYLISOPROPYLCARBINOL.

On combine directement l'acide iodhydrique au tétraméthyléthylène.

Il se prend en cristaux dans un mélange réfrigérant. Sa densité est de 1,3939 à 0°, et de 1,372 à 19°. (Pawlow.)

1. Hecht, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXV, p. 148.
2. *Deut. Chem. Gesell.*, t. XI, p. 1421.

On a décrit encore quelques autres iodures d'hexyle, mais l'incertitude qui règne sur leur constitution et sur leurs propriétés ne permet pas de considérer leur existence comme certaine.

ÉTHERS HEXYLSULFHYDRIQUES ACIDES

Form. { Éq. : $(C^{12}H^{12})H^2S^2$.
{ At. : $C^6H^{15}.S$.

Syn. : *Mercaptans hexyliques.*

MERCAPTAN HEXYLIQUE NORMAL (*de l'alcool normal ou α-hexylique*).

Préparation. — On distille de l'éther hexylchlorhydrique normal avec du sulfhydrate de sulfure de potassium en solution alcoolique; on sépare, dans le produit distillé, l'alcool en excès du mercaptan hexylique par des distillations fractionnées.

Propriétés. — Il bout à 145°-148°. Il attaque les métaux alcalins et l'oxyde de mercure pour former des hexylmercaptides métalliques.

L'acide azotique étendu l'oxyde et le transforme en *acide hexylsulfureux isomérique* $(C^{12}H^{12})S^2H^2O^6$; liquide sirupeux très instable que l'on retire de son sel de baryum $(C^{12}H^{12})S^2HBaO^6$; celui-ci s'obtient en saturant par le carbonate de baryte le produit brut de l'oxydation du mercaptan hexylique par l'acide azotique, filtrant pour séparer le sulfate, évaporant à siccité et reprenant par l'alcool absolu qui élimine le sulfite métallique. (Pelouze et Cahours.)

MERCAPTAN HEXYLIQUE SECONDAIRE (*du méthylbutylcarbinol ou alcool β-hexylique*).

On le prépare comme le précédent en employant l'éther iodhydrique du méthylbutylcarbinol ou iodure β hexylique.

Propriétés. — Il possède une odeur désagréable de mercaptan. Il bout à 142° sous la pression de 760^{mm}, c'est-à-dire presque à la même température que son isomère. Sa densité est de 0,8856 à 0°.

Il se combine à la potasse avec dégagement de chaleur sans dégager d'hexylène, il forme sans doute un mercaptide. Il se combine directement à l'oxyde de mercure pour former le mercaptide $(C^{12}H^{12})HHgS^2$, corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, liquide à 0° et possédant à cette température une densité égale à 1,6502. (Erlenmeyer et Wanklyn.)

ÉTHERS HEXYLSULFHYDRIQUES NEUTRES

Form. { Éq. : $(C^{12}H^{12})^2H^2S^2$.
At. : $(C^6H^{13})^2S$.

Syn. : *Sulfures d'hexyle.*

ÉTHER HEXYLSULFHYDRIQUE NORMAL.

Il se prépare comme le mercaptan hexylique normal en substituant le monosulfure au sulfhydrate de sulfure de potassium.

Il bout vers 230°. (Pelouze et Cahours.)

ACIDE HEXYLSULFUREUX ISOMÉRIQUE

(Voir *Mercaptan hexylique normal, produits d'oxydation.*)

ÉTHER HEXYLFORMIQUE

Form. { Éq. : $(C^{12}H^{12})C^2H^2O^4$.
At. : $C^6H^{13}.CHO^2$.

L'éther de l'alcool *hexylique normal* est un liquide possédant une odeur de pommes et bouillant à 145°; sa densité à 17° est de 0,8415. (Frentzel.)

On l'obtient par les méthodes habituelles.

ÉTHERS HEXYLACÉTIQUES

Form. { Éq. : $C^{12}H^{12}.C^4H^4O^4$.
At. : $C^6H^{13}.C^2H^3O^2$.

Syn. : *Acétates d'hexyle.*

ÉTHER HEXYLACÉTIQUE NORMAL (*de l'alcool normal ou α-hexylique*).

Préparation. — On l'obtient en distillant soit l'iodure d'hexyle normal avec de l'acétate de potassium ou d'argent, soit un mélange d'alcool hexylique normal, d'acide sulfurique et d'acide acétique en excès.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant à 168°,7-169° sous la pression de 760mm. Densité à 17°,5 = 0,889. (Franchimont et Zincke.)

ÉTHER ACÉTIQUE DU MÉTHYLBUTYLCARBINOL (*ou alcool β hexylique*).

Préparation. — 1. On fait réagir un mélange d'acide sulfurique et d'alcool β hexylique pris en proportions équivalentes, sur 8 à 10 fois son volume d'acétate de fer ou d'anhydride acétique ; on distille, on lave à l'eau le produit distillé, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu. (Erlenmeyer et Wanklyn)

2. On distille l'acétate de potassium sec avec le chlorure β hexylique (Schorlemmer.), ou l'acétate d'argent avec l'iodure β hexylique; dans ce dernier cas, il faut refroidir à l'origine, car la réaction commence au-dessous de 0° ; on la termine au bain-marie, on distille au bain d'huile et on rectifie. (Lieben.)

Propriétés. — Il est insoluble dans l'eau. Sa densité est de 0,8788 à 0° et de 0,8510 à 50°. Il bout à 155°-157° (corr.) (Erlenmeyer et Wanklyn), à 158°-162° (Schorlemmer), à 154°-157°. (Lieben.)

ÉTHER ACÉTIQUE DE L'ÉTHYLPROPYLCARBINOL

On distille l'éthylpropylcarbinol avec l'anhydride acétique.
Il bout à 149°-151°. (Eschner de Coninck.)

ÉTHER ACÉTIQUE DE L'ÉTHYLISOPROPYLCARBINOL (*ou alcool pinakolique*).

On fait réagir à froid l'iodure de l'alcool pinakolique sur l'acétate d'argent sec et délayé dans l'éther anhydre.
Il bout à 140°-143°. (Friedel et Silva.)

On a décrit encore deux éthers hexylacétiques, savoir :
L'un obtenu par Silva au moyen du chlorure de diisopropyle, bouillant à 155°-160°.
L'autre obtenu par Pelouze et Cahours à l'aide du dérivé monochloré d'un hexane bouillant à 68° ; son point d'ébullition est situé à 145°-148°.

ÉTHER HEXYLBUTYRIQUE

Form. : { Éq. : $(C^{12}H^{12})C^8H^8O^4$.
Form. : { At. : $C^6H^{13}.C^4H^7O^2$.

L'éther dérivé de l'alcool hexylique normal et de l'acide butyrique normal (*butyrate normal d'hexyle normal*) existe à l'état naturel dans l'essence d'*Heracleum giganteum*, mélangé à l'éther octylacétique normal. On peut d'ailleurs le reproduire synthétiquement.
Il bout à 201°-206°. Densité à 17°,5 = 0,889.
(Franchimont et Zincke.)

ÉTHER HEXYLCAPROÏQUE

Form. { Éq. : $(C^{12}H^{12})C^{12}H^{12}O^4$.
At. : $C^6H^{13}.C^6H^{11}O^2$.

L'éther dérivé de l'alcool hexylique normal et de l'acide caproïque normal (*caproate normal d'hexyle normal*) s'obtient comme produit secondaire de l'oxydation incomplète de l'alcool hexylique, l'acide formé s'unissant au reste de l'alcool non oxydé.

Il bout à 245°,6 (corr.) sous la pression de 761^{mm}; sa densité à 17°,5 est de 0,865.

(Franchimont et Zincke.)

Les éthers valérique et benzoïque de l'alcool hexylique normal paraissent avoir été obtenus par double décomposition entre l'iodure normal d'hexyle et les sels d'argent correspondants; toutefois ils n'ont pas été obtenus dans un état de pureté qui permît de fixer leurs propriétés.

ÉTHER HEXYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^{12}(C^2HAzS^2)$.
At. : $C^6H^{13}.CAzS$.

Le sulfocyanate d'hexyle normal prend naissance lorsqu'on distille le chlorure d'hexyle dérivé des hexanes de pétrole, avec le sulfocyanate de potasse. C'est un liquide bouillant à 215°-220°; sa densité à 17° est de 0,922.

(Pelouze et Cahours.)

Uppenkamp, à l'aide du chlorure d'hexyle secondaire dérivé de la mannite, a obtenu un autre éther bouillant à 209°-210° (corr.)

---

§ VII

ÉTHERS DES ALCOOLS HEPTYLIQUES

La théorie prévoit 38 alcools heptyliques ou œnanthyliques isomériques. Dix seulement sont connus, savoir : 1 primaire, ou alcool octylique normal; 4 secondaires : le dipropylcarbinol, le diisopropylcarbinol, le méthylamylcarbinol et le méthylisoamylcarbinol; 5 tertiaires, le triéthylcarbinol, le diméthyl-

isobutylcarbinol, le méthyléthylpropylcarbinol, le méthylisopropylcarbinol, et le pentaméthyléthol ou triméthyléthyléthol.

ÉTHERS FORMÉS PAR L'UNION DES ALCOOLS

Ces éthers se préparent tous par double décomposition entre l'iodure de méthyle, d'éthyle, d'isoamyle et le dérivé sodé de l'alcool heptylique, les deux corps étant employés en quantités équivalentes. Leur préparation est difficile à réaliser.

1. **ÉTHER MÉTHYLHEPTYLIQUE** $(C^2H^2)(C^{14}H^{16}O^2)$ (*de l'alcool œnanthylique retiré de l'huile de ricin*).

Il bout à 161°. Densité = 0,830 à 16°,5. (Wills.)

2. **ÉTHER ÉTHYLHEPYTLIQUE** $(C^4H^4)(C^{14}H^{16}O^2)$ (*de l'alcool heptylique normal*).

Il bout à 165° sous la pression de 748mm,3. Densité à 16° = 0,79. (Cross.)

3. **ÉTHER ÉTHYLHEPYTLIQUE** (*de l'alcool œnanthylique retiré de l'huile de ricin*).

Point d'ébullition : 177°. Densité à 16° = 0,791. (Wills.)

4. **ÉTHER ISOAMYLHEPTYLIQUE** $(C^{10}H^{10})(C^{14}H^{16}O^2)$ (*de l'alcool œnanthylique retiré de l'huile de ricin*).

Point d'ébullition; 220°-221°. Densité à 20° = 0,608. (Wills.)

ÉTHERS HEPTYLCHLORHYDRIQUES

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{14})HCl$.
At. : $C^7H^{15}.Cl$.

Syn. : *Chlorures d'heptyle.*

ÉTHER HEPTYLCHLORHYDRIQUE NORMAL (*de l'alcool normal provenant de l'hydrogénation de l'œnanthol*).

Formation. — On l'obtient mélangé d'heptane normal, d'heptylène et d'éther heptylchlorhydrique secondaire, quand on traite à chaud l'alcool heptylique normal par le chlorure de zinc, en présence d'acide chlorhydrique. (Schorlemmer.)

2. On fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'alcool heptylique normal (Petersen.)

3. On traite l'heptane normal par un courant de chlore en présence d'une petite quantité d'iode; il se forme simultanément des éthers heptylchlor hydriques primaire et secondaire. On distille le produit brut en recueillant les

portions qui passent entre 140° et 160°; l'éther normal est isolé de ce mélange par des distillations fractionnées. (Pelouze et Cahours. — Schorlemmer.)

Propriétés. — Il bout à 159°,2 sous la pression de 754mm. Densité à 16° = 0,881. (Cross.)

ÉTHERS HEPTYLCHLORHYDRIQUES SECONDAIRES ET TERTIAIRES.

On en a préparé un grand nombre dont les propriétés sont assez incertaines, et dont les points d'ébullition varient entre des limites tellement étendues qu'il est difficile de ne pas les considérer comme des mélanges. Il est presque impossible de les classer de façon à les rapporter aux alcools dont ils dérivent.

1. L'éther chlorhydrique dérivé de l'alcool qu'on prépare à l'aide de l'huile de ricin bout à 168°-170°. (Chapmann.)

2. Celui qui dérive de l'alcool obtenu par hydrogénation de l'isoamylméthylacétone (isoamylméthylcarbinol) bout à 155°-157°. (Rohn.)[1]

3. Celui que l'on obtient au moyen du méthyléthylisopropylcarbinol et de l'acide chlorhydrique bout à 135°-138°; sa densité à 0° est de 0,899. (Kaschirsky).

4. Lorsqu'on fait passer sur de la chaux portée au rouge sombre les vapeurs du mélange des deux éthers chlorhydriques résultant de la chloruration de l'heptane, on obtient un hydrocarbure bouillant à 96°-99°; celui-ci est un mélange de deux heptylènes dont l'un se combine directement à l'acide chlorhydrique à froid et donne un éther heptylchlorhydrique secondaire (?) bouillant à 138°-142°. (Morgan[2].)

5. En traitant par le perchlorure de phosphore le pentaméthyléthol, Bouttlerow[3] a obtenu un chlorure $C^{14}H^{15}Cl$ se présentant sous forme de cristaux qui possèdent l'odeur et l'apparence cristalline du camphre et qui fondent à 136°.

6. Kaschirsky[4], en faisant réagir le zinc-méthyle sur le bromure de butyryle monobromé, a obtenu un alcool (triméthyléthyléthol) qu'il considère comme un alcool tertiaire et dont le chlorure bout aussi presque à la même température que les deux précédents (135°-138°).

7. Schorlemmer[5] a retiré des produits de chloruration d'un heptane bouillant à 90° un chlorure heptylique bouillant à 144°-158° (?)

8. L'éther heptylchlorydrique dérivé de l'éthyle-amyle bout à 140°. (Grimshaw.)

1. Rohn, *D. Chem. Gesell.*, 1878, p. 252 (*Ann. der Chem. und Pharm.*), t. CXC, p. 312.
2. Morgan, *D. Chem. Gesell.*, 1874, p. 1393 (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXVII, p. 307).
3. Bouttterow, *Deut. Chem. Gesell.*, 1875, p. 165 et *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXVII, p. 184.
4. Kaschirsky, *D. Chem. Gesell.*, 1877, p. 185, et *Bull. Société chimique*, t. XXIX, p. 539 (Corresp. russe).
5. Grimshaw, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 166, et *Chemical News*, t. XXXV, p. 271.

ÉTHERS HEPTYLBROMHYDRIQUES

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{14})HBr$.
At. : $C^7H^{15}.Br$.

Syn. : *Bromures d'heptyle.*

ÉTHER HEPTYLBROMHYDRIQUE NORMAL (*de l'alcool primaire normal*).

Il bout à 178°,50 sous la pression de 750^{mm},6; sa densité est de 1,133 à 16°, (Cross.)

ÉTHER HEPTYLBROMHYDRIQUE SECONDAIRE.

On n'obtient qu'un dérivé secondaire en traitant l'heptane normal par le brome sous l'influence de la lumière solaire ou d'une température de 100°; encore est-il très difficile à séparer de l'hydrocarbure en excès. Il bout à 165°-167°. (Schorlemmer.)

Venable, en traitant par le brome, à l'ébullition, un heptane extrait de la sève du *Pinus satiniana* (heptane normal d'après Thorpe), a obtenu un bromure possédant le même point d'ébullition (165°-167°) et une densité de 1,422 à 17°,5; mais il se décompose en partie à la distillation.

ÉTHERS HEPTYLIODHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^{14}H^{14}.HI$.
At. : $C^7H^{18}.I$.

Syn. : *Iodures d'heptyle.*

ÉTHER HEPTYLIODHYDRIQUE PRIMAIRE (*de l'alcool primaire normal*).

Il bout à 201° sous la pression de 754^{mm},8; sa densité à 16° est égale à 1,346. (Cross.)

ÉTHERS HEPTYLIODHYDRIQUES SECONDAIRES.

L'éther iodhydrique formé au moyen du dipropylcarbinol et de l'acide iodhydrique bout à 185° d'après Friedel, à 185° d'après Kurtz[1] et en se décomposant partiellement à la distillation.

Celui qu'on prépare avec le méthylisopropylcarbinol bout à 165°-175° en se décomposant partiellement. (Rohn[2].)

Schorlemmer a obtenu par combinaison directe d'acide iodhydrique et d'un heptylène retiré du pétrole un iodure secondaire bouillant à 170°.

1. Kurtz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXI, p. 205.
2. Rohn, *loco citato*.

Enfin, Venable, en faisant bouillir avec de l'iodure de potassium le bromure dont nous avons parlé plus haut a obtenu un iodure bouillant à 98° sous la pression de 50mm, et se décomposant quand on le distille à la pression ordinaire.

ÉTHERS HEPTYLIODHYDRIQUES TERTIAIRES.

Bouttlerow[1] a préparé, au moyen du pentaméthyléthol et de l'acide iodhydrique, un iodure possédant des propriétés analogues à celles du chlorure correspondant et fusible à 140°-142°.

L'alcool tertiaire de Kaschirsky[2] (triméthyléthyléthol) fournit un iodure bouillant à 145°-147°.

ACIDE HEPTYLSULFURIQUE

On ne connaît que le sel de baryum de l'acide heptylsulfurique normal, et encore imparfaitement. Il se prépare, comme l'éthylsulfate de baryum.

D'après Petersen il a pour formule $(C^{14}H^{14})S^2HBaO^8 + HO$, et se décompose dès 80°; d'après Bouis et Carlet il est anhydre et ne se décompose que bien au-dessus de 100°.

Les sels de potassium et de calcium n'ont pas été analysés.

MERCAPTAN HEPTYLIQUE

Le mercaptan heptylique normal, qui possède la formule et les propriétés générales des mercaptans, se prépare en chauffant à 150°, en tubes scellés le chlorure normal d'heptyle avec du sulfhydrate de potassium en solution alcoolique.

Il bout à 155°-158°.

(Schorlemmer.)

ÉTHERS HEPTYLACÉTIQUES

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{14})C^4H^4O^4$.
At. : $C^7H^{15}.C^2H^3O^2$.

ÉTHER HEPTYLACÉTIQUE NORMAL (*de l'alcool provenant de l'hydrogénation de l'œnanthol*).

Préparation. — 1. On dissout l'aldéhyde œnanthylique dans l'acide acétique cristallisable, et l'on chauffe le mélange en présence de zinc, à une pression un peu supérieure à celle de l'atmosphère : l'hydrogène naissant se fixe sur l'œnanthol et l'alcool formé s'unit à l'acide acétique. Le produit de la réaction est agité avec de l'eau pour enlever l'acide en excès, puis avec du bisulfite de

1 Bouttlerow. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXVII, p. 186.
2. Kaschirsky, *loco citato*.

soude en solution saturée pour enlever l'excès d'œnanthol, enfin avec une liqueur alcaline; on déshydrate sur du chlorure de calcium fondu et l'on rectifie. (Bouis et Carlet.)

2. On chauffe pendant douze heures, à 150°, du chlorure d'œnanthyle avec de l'acétate de potassium en présence d'alcool. (Muller[1].)

Propriétés. — Il bout à 191°,5, sous la pression de 758mm,5; sa densité à 16° est de 0,874. (Cross.)

ÉTHERS HEPTYLACÉTIQUES SECONDAIRES.

L'éther du méthylamylcarbinol bout à 169°-171°. (Schorlemmer.)

L'éther du méthylisoamylcarbinol bout à 166°-168°; sa densité à 25° est égale à 0,8595. (Rohn[2].)

Schorlemmer a préparé au moyen d'un éther chlorhydrique dérivé par chloruration des heptanes de pétrole un éther acétique bouillant à 179°-180°.

L'éther de l'éthylisobutylcarbinol bout à 162°-164°, sous la pression de 750mm. (Wagner.)

ÉTHER HEPTYLŒNANTHYLIQUE

Form. { Éq. : $C^{14}H^{14}C^{14}H^{14}O^4$.
{ At. : $C^7H^{14}.C^7H^{15}O^2$.

L'éther formé par l'alcool heptylique normal et l'acide œnanthylique ou heptylique normal bout à 270°,272°, sous la pression de 760mm; sa densité est de 0,870. (Cross.)

---

§ VIII

ÉTHERS DES ALCOOLS OCTYLIQUES

(*Éthers capryliques*).

La théorie prévoit un grand nombre d'alcools octyliques; un petit nombre d'entre eux sont connus, et encore la fonction secondaire ou tertiaire de quelques-uns n'est pas établie avec certitude.

Ce sont : 1° l'alcool primaire normal (*retiré de l'essence d'Heracleum spondylium*); 2° parmi les alcools secondaires : le méthylhexylcarbinol (*découvert par Bouis dans les dérivés de l'huile de ricin*), l'hydrate de caprylène (*de*

1. Muller, *Jahresb. der Chemie*, 1865, p. 532.
2. Rohn, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXC, p. 312.

P. de Clermont), l'hydrate de diisobutyle, et le triéthyléthol; 5° parmi les alcools tertiaires, le propyldiéthylcarbinol et l'isodibutol.

ÉTHER OCTYLIQUE NORMAL

(*De l'alcool retiré de l'essence d'Heracleum spondylium*)

Form. { Éq. : $(C^{16}H^{16})C^{16}H^{18}O^2$.
At. : $(C^8H^{17})^2O$.

Syn. : *Oxyde d'octyle normal.*

Préparation. — 1. On fait réagir l'iodure d'octyle normal sur l'octylate normal de sodium.

2. Lorsqu'on essaye de préparer l'iodure d'octyle au moyen de l'alcool normal et de l'iodure de phosphore ou de l'iode en présence du phosphore rouge, il se fait peu d'éther iodhydrique et beaucoup de produits secondaires, parmi lesquels se trouve l'éther octylique, celui-ci provenant de la réaction de l'alcool octylique sur l'iodure d'octyle qui se détruit à mesure qu'il se forme.

Propriétés. — C'est un liquide huileux incolore, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud et l'éther. Il bout à 280°-282°. Densité à 17° = 0,8050.

(Mœslinger.)

ÉTHER ÉTHYLOCTYLIQUE NORMAL

Form. { Éq. : $(C^{16}H^{16})C^4H^6O^2$.
At. : $C^8H^{17}.C^2H^5.O$.

Préparation. — On fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'octylate normal de sodium; on distille.

Propriétés. — Liquide incolore et très mobile, doué d'une odeur éthérée. Il bout à 182°-184°. Densité à 17° = 0,794.

(Mœslinger.)

1. Zincke a reconnu que l'essence des fruits d'*Heracleum spondylium* est formée d'acétate et de caproate de l'alcool octylique primaire normal. Mœslinger a constaté depuis qu'elle renferme en outre du butyrate d'éthyle, du butyrate d'hexyle et les éthers octyliques des acides gras supérieurs (caproïque, caprique et laurique).

L'essence est d'autant plus abondante que les fruits ont été récoltés plus mûrs et ont été conservés plus longtemps avant d'être distillés (Zincke — Mœslinger.)

ÉTHERS OCTYLCHLORHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^{16}H^{16}(HCl)$.
{ At. : $C^8H^{17}Cl$.

Syn. : *Chlorures d'octyle.*

ÉTHER OCTYLCHLORHYDRIQUE NORMAL (*de l'alcool provenant de l'essence d'Heracleum spondylium*).

Préparation. — On sature l'alcool de gaz chlorhydrique sec, puis on le chauffe à 120° en tubes scellés. L'éthérification n'étant jamais complète, il reste de l'alcool qu'on élimine difficilement par distillation fractionnée; il est préférable de traiter l'alcool normal par le perchlorure de phosphore, on distille et on purifie l'éther par lavage et dessiccation. (Zincke.)

Propriétés. — Il bout à 179°-180°. Densité à 16° = 0,8802. (Zincke.)

ÉTHERS OCTYLCHLORHYDRIQUES SECONDAIRES.

1. L'éther du méthylhexylcarbinol provenant de l'huile de ricin se prépare comme l'éther normal. (Bouis.)

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid; il possède une odeur d'orange. Il bout à 175° (Bouis). Densité à 16° = 0,895. (Pelouze et Cahours.)

2. Würtz a obtenu dans la chloruration d'un octylène, retiré d'huiles empyreumatiques qui provenaient de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, un chlorure $C^{16}H^{17}Cl$ bouillant à 162°-167°.

3. P. de Clermont a décrit un chlorure d'octyle secondaire qu'il a préparé par union directe de l'octylène et de l'acide chlorhydrique chauffés en tubes scellés à une température de 160° maintenue pendant vingt-quatre heures. Ce chlorure bout vers 165°. Cette combinaison étant difficile à réaliser le chlorure obtenu est rarement pur.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU DIÉTHYLPROPYLCARBINOL.

On le prépare à l'aide de l'alcool correspondant et du perchlorure de phosphore.

Il bout à 155°, mais en se décomposant partiellement. (Boutlerow.)

ÉTHER CHLORHYDRIQUE DE L'ISODIBUTOL.

On l'obtient par union directe du diisobutylène et de l'acide chlorhydrique employé en solution saturée : on chauffe à 100° en tubes scellés.

Il bout à 140°-150° en se décomposant partiellement. (Boutlerow.)

L'amylisopropyle traité par le chlore donne un chlorure $C^{16}H^{17}Cl$ bouillant

à 165°; si l'on opère en présence d'iode, le chlorure a même composition, mais bout à 170°-180° (Schorlemmer)[1].

ÉTHERS OCTYLBROMHYDRIQUES

Form. { Éq. : $C^{16}H^{16}.HBr$. At. : $C^{8}H^{17}.Br$.

Syn. : *Bromures d'octyle.*

ÉTHER OCTYLBROMHYDRIQUE NORMAL.

Préparation. — On fait réagir le brome sur un mélange d'alcool octylique normal et de phosphore rouge. On distille, on lave et l'on dessèche.

Propriétés. — Il bout à 198°-200°. Densité à 16° = 1,116. (Zincke.)

ÉTHER OCTYLBROMHYDRIQUE SECONDAIRE (*du méthylhexylcarbinol, ou alcool retiré de l'huile de ricin*).

Préparation. — On l'obtient comme l'éther bromhydryque normal. (Bouis.)

Propriétés. — Il bout à 190°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool froid. Il est plus dense que l'eau. (Bouis.)

BROMHYDRATE D'OCTYLÈNE.

Préparation. — On chauffe à 100°, en vase clos, de l'octylène avec une solution d'acide bromhydrique saturée à 0°. (Berthelot).

Propriétés. — Il bout à 95° sous la pression de 20mm; à la pression ordinaire il ne peut être distillé sans décomposition. Densité à 16° = 1,117. Traité par l'oxyde d'argent humide il donne de l'octylène.

ÉTHERS OCTYLIODHYDRIQUES

Form. { Éq. : $(C^{16}H^{16})HI$. At. : $C^{8}H^{17}I$.

Syn. : *Iodures d'octyle.*

ÉTHER OCTYLIODHYDRIQUE NORMAL.

Préparation. — On sature l'alcool octylique normal d'acide iodhydrique ga-

1. Schorlemmer, *Ann. de Chim. et de Pharm.*, t. CXLIV, p. 190.

zeux; on chauffe ensuite à 100° en tubes scellés; on purifie selon la méthode habituelle. La réaction de l'iodure de phosphore sur l'alcool octylique ne peut être employée à cause de la grande quantité d'octylène et d'éther octylique $(C^{16}H^{16})C^{16}H^{18}O^2$ qui prennent naissance et qui forment pour ainsi dire la réaction principale. (Möslinger.)

Propriétés. — Il bout à 220°-222°. Densité à 16° = 1,338. (Zincke.)

ÉTHER OCTYLIODHYDRIQUE SECONDAIRE (*du méthylhexylcarbinol ou alcool retiré de l'huile de ricin*).

Préparation. — On fait réagir peu à peu l'iode sur un mélange d'alcool et de phosphore amorphe. On distille, on lave, et l'on dessèche sur du chlorure de calcium fondu.

Propriétés. — Il bout à 210°; sa densité est de 1,31 à 16°. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant. Il se colore rapidement à la lumière; il se prête bien aux doubles décompositions avec les sels d'argent des acides organiques. (Bouis.)

IODHYDRATE D'OCTYLÈNE.

Préparation. — On chauffe à 100°, en tubes scellés, de l'octylène avec l'acide iodhydrique en solution saturée à 0°; on purifie suivant la méthode habituelle.

Propriétés. — Il bout à 120° dans le vide; à la pression ordinaire il distille en se décomposant; sa densité est de 1,33 à 0°, de 1,337 à 8° et de 1,314 à 21°. Il se décompose rapidement à la lumière. L'oxyde d'argent humide le décompose en acide iodhydrique et octylène. (P. de Clermont.)

ÉTHER OCTYLIODHYDRIQUE TERTIAIRE (*de l'isodibutol*).

On l'obtient par combinaison directe de l'isodibutylène et de l'acide iodhydrique, sous l'influence d'une température de 100°. (Bouttlerow.)

ÉTHERS OCTYLSULFHYDRIQUES

Form. { Éq. : $(C^{16}H^{16})^2H^2S^2$.
At. : $(C^8H^{17})^2S$.

Syn. : *Sulfures d'octyle.*

ÉTHER OCTYLSULFHYDRIQUE NORMAL.

Préparation. — On chauffe l'iodure d'octyle normal avec une solution alcoo-

lique de monosulfure de potassium; on sépare l'éther par addition d'eau; on enlève l'alcool qui l'accompagne par distillation au bain-marie.

Ses propriétés sont peu nettes : sa densité est de 0,8419 à 17°; il se décompose à la distillation (au delà de 310°). L'acide azotique fumant l'oxyde avec énergie et donne naissance à un corps qui paraît être l'octylsulfone $(C^{16}H^{16})^2H^2S^2O^4$. (Möslinger.)

ÉTHER OCTYLSULFHYDRIQUE SECONDAIRE (*du méthylhexylcarbinol*).

On l'obtient comme l'éther normal à l'aide de l'iodure du méthylhexylcarbinol et du monosulfure de sodium en dissolution dans l'alcool.

Il est plus léger que l'eau; il y est insoluble ainsi que dans l'alcool froid. (Bouis.)

ÉTHER OCTYLAZOTEUX

Form. { Éq. : $(C^{16}H^{16})AzO^3.HO$.
At. : $C^8H^{17}.AzO^2$.

Syn. : *Nitrite d'octyle*.

On prépare l'éther de l'alcool normal en y faisant passer un courant d'anhydride azoteux et, après saturation, le chauffant à 100° en tubes scellés; on le purifie par lavage et dessiccation.

Il bout à 175°-177°. Densité à 17 = 0,862. (Eichler.)

ÉTHER OCTYLAZOTIQUE

Form. { Éq. : $(C^{16}H^{16})AzO^5.HO$.
At. : $C^8H^{17}.AzO^3$.

Syn. : *Nitrate d'octyle*.

ÉTHER OCTYLAZOTIQUE SECONDAIRE (*du méthylhexylcarbinol*).

Préparation. — 1. On fait réagir l'iodure d'octyle dissous dans l'alcool bouillant sur le nitrate d'argent également dissous dans l'alcool. On sépare l'éther par affusion d'eau, on le purifie par lavage et dessiccation. (Bouis.)

2. On fait tomber goutte à goutte un mélange formé de 1 partie d'acide sulfurique et de 1 partie d'alcool octylique dans un mélange, fait à l'avance et refroidi, de 1 partie d'acide azotique ordinaire et de 3 parties d'acide sulfurique : il faut éviter que la température dépasse 10°. L'éther qui vient surnager le mélange est lavé et déshydraté. (Champion.)

Propriétés. — Il commence à bouillir à 80°, mais à mesure que la distillation avance, il distille en se décomposant. (Bouis.)

ACIDES OCTYLSULFURIQUES

Form. { Éq. : $(C^{16}H^{16})S^2H^2O^8$.
{ At. : $C^8H^{17}.SHO^4$.

ACIDE OCTYLSULFURIQUE NORMAL.

Préparation du sel de baryum. — L'octylsulfate de baryum normal est le seul de ses sels qui ait été obtenu pur et cristallisé. On fait digérer pendant vingt-quatre heures un mélange de 2 parties d'alcool octylique et de 1 partie d'acide sulfurique. On neutralise par le carbonate de baryum et l'on évapore dans le vide la solution filtrée.

Propriétés. — C'est un sel peu soluble dans l'eau froide et qui se sépare de sa solution bouillante en grandes lames minces et nacrées ; il se décompose à 100° ; il est anhydre et a pour formule $(C^{16}H^{16})S^2HBaO^8$. (Möslinger.)

ACIDE OCTYLSULFURIQUE SECONDAIRE *(du méthylhexylcarbinol).*

Préparation. — On mélange, en refroidissant soigneusement, 2 parties d'alcool octylique secondaire et 1 partie d'acide sulfurique, et l'on abandonne ce mélange à une douce chaleur pendant six à sept jours ; au bout de ce temps il s'est séparé en deux couches, la couche supérieure est neutralisée par du carbonate de baryum, de calcium ou de plomb et évaporée dans le vide après filtration. On obtient ainsi un octylsulfate qui, traité par l'acide sulfurique étendu, donne un précipité de sulfate et une liqueur ; celle-ci, évaporée dans le vide, abandonne l'acide octylsulfurique sous forme d'un liquide huileux, fort instable, que l'eau bouillante décompose rapidement. (Bouis.)

L'octylsulfate de potassium $(C^{16}H^{16})S^2HKO^8 + HO$ cristallise en aiguilles blanches, nacrées, grasses au toucher, solubles dans l'eau et dans l'alcool, décomposables dès 100°. (Bouis.)

L'octylsulfate de baryum $(C^{16}H^{16})S^2HBaO^8 + 5HO$ possède les mêmes propriétés que le précédent. (Bouis.)

Les sels de calcium et de plomb cristallisent assez facilement ; ils n'ont pas pas été analysés.

ÉTHERS OCTYLACÉTIQUES

Form. { Éq. : $(C^{16}H^{16})C^4H^4O^4$.
{ At. : $C^8H^{17}.C^2H^3O^2$.

Syn. : *Acétates d'octyle.*

ÉTHER OCTYLACÉTIQUE NORMAL.

Il forme la partie principale de l'essence d'*Heracleum spondilium*, dont on l'extrait par distillation fractionnée. (Lincke).

Il bout à 206°-208°. Densité à 16° = 0,8717.

ÉTHER ACÉTIQUE DU MÉTHYLHEXYLCARBINOL (*ou alcool retiré de l'huile de ricin*).

Préparation. — 1. On dissout l'alcool caprylique ou octylique secondaire dans l'acide acétique cristallisable; on distille cette solution ou bien on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec. (Bouis.)

2. On fait bouillir une solution alcoolique d'iodure d'octyle avec de l'acétate d'argent cristallisé. (Bouis.)

3. On verse sur de l'acétate de sodium fondu une dissolution d'alcool octylique dans la moitié de son poids d'acide sulfurique et on distille. C'est le procédé qui donne les meilleurs résultats. (Bouis.)

Dans tous les cas l'éther est séparé du produit distillé par affusion d'eau; il est lavé, desséché et rectifié.

Propriétés. — C'est un liquide plus léger que l'eau, possédant une odeur de fruits. L'acide sulfurique, l'acide acétique le dissolvent et l'abandonnent par affusion d'eau. Il bout à 190°-193°. (Bouis.)

ACÉTATE D'OCTYLÈNE.

Préparation. — On fait réagir l'acétate d'argent sur l'iodhydrate d'octylène en présence d'éther, pour modérer la réaction, qui est fort vive et qui s'achève à froid. On filtre, on chasse l'éther par distillation, et dans le résidu on sépare l'octylène produit par une réaction secondaire, l'iodhydrate d'octylène en excès, et l'acétate d'octylène, à l'aide d'une série de rectifications à point fixe. (P. de Clermont.)

Propriétés. — Il possède une odeur de fruits. Il bout vers 175°. Densité à 0° = 0.822; à 26° = 0,803.

ÉTHERS ACÉTIQUES SECONDAIRES. A l'aide du chlorure d'octyle provenant de la chloruration des octanes de pétrole, et par double décomposition avec l'acétate de potassium, Pelouze et Cahours ont préparé un acétate d'octyle secondaire bouillant à 190°-195°.

Voici encore quelques autres éthers formés par l'alcool *octylique normal.*

ÉTHER OCTYLBUTYRIQUE (*de l'acide butyrique normal*) $(C^{16}H^{16})C^8H^8O^4$.

Il constitue la plus grande partie de l'essence retirée des graines du *Panastica sativa;* on le sépare des corps qui l'accompagnent au moyen de distillations fractionnées.

Il bout à 244°-245°. Densité à 0° = 0,8752; à 15° = 0,8692. (Renesse.)

ÉTHER OCTYLISOVALÉRIQUE $(C^{16}H^{16})C^{10}H^{10}O^4$.

On l'obtient par double décomposition, au moyen de l'éther iodhydrique et du sel d'argent correspondants.

Il bout à 249°-251°. Densité à 16° = 0,8624. (Zincke.)

ÉTHER OCTYLCAPROIQUE (*de l'acide caproïque normal*). $C^{16}H^{16}(C^{12}H^{12}O^4)$.

On le rencontre dans l'essence d'*Heracleum spondylium*, d'où on l'isole par distillation fractionnée.

Il bout à 268°-271°. (Zincke.)

ÉTHER OCTYLCAPRYLIQUE (*de l'acide caprylique normal*) $(C^{16}H^{16})C^{16}H^{16}O^4$.

C'est un des produits de l'oxydation incomplète de l'alcool octylique normal.

Il bout à 297°-299°. Densité à 16° = 0,8625. (Zincke.)

Citons encore les deux éthers suivants, formés par le *méthylhexylcarbinol*. On les prépare en chauffant l'alcool avec l'acide, en vase clos, à 200°, pendant 24 heures, et séparant l'acide gras en excès par le procédé employé pour les éthers correspondants de la série éthylique :

ÉTHER OCTYLPALMITIQUE $(C^{16}H^{16})C^{32}H^{32}O^4$.

Il fond à + 8°,5. (Hanhart.)

ÉTHER OCTYLSTÉARIQUE $(C^{16}H^{16}).C^{36}H^{36}O^4$.

Il fond à — 4°,5. (Hanhart.)

ÉTHER OCTYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^{16}H^{16}(C^2HAzS^2)$.
{ At. : $C^8H^{17}.CAzS$.

On l'obtient au moyen du sulfocyanate de potassium et de l'iodure d'octyle provenant de l'alcool octylique retiré de l'huile de ricin.

Il bout à 142°. Son odeur rappelle celle de la conicine. (Jahn.)

§ IX

ÉTHERS DES ALCOOLS NONYLIQUES

Les alcools nonyliques sont très peu connus.

I. En traitant par le chlore un hydrure de nonyle bouillant à 134°-137°, et retiré par distillation fractionnée des pétroles d'Amérique, Pelouze et Cahours ont obtenu un éther chlorhydrique $C^{18}H^{18}(HCl)$, bouillant à 196° et possédant une densité de 0,899 à 16°.

II. En chauffant cet éther chlorhydrique en vase clos avec l'acétate de potassium, ils ont obtenu un éther nonylacétique $(C^{18}H^{18})C^4H^4O^4$ bouillant à 208°-212°.

---

§ X

ÉTHERS DES ALCOOLS DÉCYLIQUES

Les éthers des alcools décyliques ne sont pas mieux connus que ceux des alcools nonyliques.

I. On a préparé plusieurs chlorures répondant à la formule d'un éther décylchlorhydrique $(C^{20}H^{20})HCl$. Voici leurs modes de formation et leurs points d'ébullition.

1. On traite par le chlore les décanes retirés des pétroles d'Amérique. Point d'ébullition : 200°-204° (Pelouze et Cahours).

2. On traite par le chlore les huiles empyreumatiques qui résultent de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. Point d'ébullition : 190°-200°. (Würtz.)

3. On fait réagir le perchlorure de phosphore sur le diamyle. Point d'ébullition : 200°. En employant le diisoamyle on obtient simultanément : $C^{20}H^{20}Cl^2$ bouillant à 215°-220° et $C^{20}H^{18}Cl^4$ bouillant au-dessus de 270°. (Würtz.)

II. En traitant par la potasse alcoolique un chlorure de décyle, Truchot[1] a obtenu un corps répondant à la formule d'un éther éthyldécylique $(C^4H^4)C^{20}H^{22}O^2$, bouillant à 200°, et possédant à 18° une densité de 0,796.

III. En faisant réagir l'acide acétique en vase clos, à la température de 160°, sur l'alcool isocaprique provenant de l'action du sodium sur l'aldéhyde valérique, on obtient une huile dense bouillant à 220°, qui possède la formule d'un ether décylacétique $C^{20}H^{20}(C^4H^4O^4)$. (Borodine.)

1. Truchot, Thèse de la Faculté des sciences de Besançon, 1868.

Enfin, en traitant par le chlore les carbures à point d'ébullition élevé que les distillations fractionnées permettent de séparer les uns des autres dans les pétroles d'Amérique, on a obtenu les chlorures suivants, qui répondent à des formules d'éthers chlorhydriques :

$C^{22}H^{22}(HCl)$	bouillant à	220°-224°.
$C^{24}H^{24}(HCl)$	—	242°-245°.
$C^{26}H^{26}(HCl)$	—	258°-260°.
$C^{28}H^{28}(HCl)$	—	280°.

§ XI

ÉTHERS DE L'ALCOOL CÉTYLIQUE

Les éthers de l'éthal se rencontrent à l'état naturel dans l'huile de dauphin et dans le blanc de baleine ou spermaceti, partie concrète de l'huile qui remplit les sinus frontaux du cachalot et de quelques autres cétacés.

On a cru longtemps que cette dernière substance était constituée presque uniquement par les éthers palmitique et stéarique de l'éthal. (Chevreul—Dumas et Péligot—Laurence Smith.) Heintz, par une analyse plus approfondie et par l'application d'un procédé particulier de précipitations fractionnées, y rencontra en outre les acides myristique et laurique (l'acide coccinique et l'acide cétique ou bénique qu'il avait d'abord obtenus ne seraient que des mélanges). En outre, comme en traitant l'éthal brut par la chaux potassée à la température 270°-280° il obtint les sels des acides palmitique, stéarique, myristique et laurique, il admet que le blanc de baleine renferme aussi des alcools correspondants à ces acides, savoir : l'alcool laurique $C^{24}H^{26}O^2$, l'alcool myristique $C^{28}H^{30}O^2$, l'alcool cétylique $C^{32}H^{34}O^2$ et l'alcool stéarique $C^{36}H^{38}O^2$. De tous ces alcools, l'éthal seul a été isolé.

ÉTHER CÉTYLIQUE

Form. { Éq. : $C^{32}H^{32}.C^{32}H^{34}O^2$.
At. : $(C^{16}H^{33})^2O$.

Syn. : *Oxyde de cétyle, — Éther cétylcétylique.*

Préparation. — On fait réagir, à la température de 110°, l'iodure de cétyle sur le cétylate de sodium ou éthal sodé. On lave le produit de la réaction avec de l'eau et on le dissout dans l'éther, d'où il cristallise en paillettes brillantes. On le purifie ensuite par des cristallisations repétées dans l'alcool froid.

Propriétés. — C'est un corps fusible à 55°. Il commence à bouillir vers 300° : une grande partie distille sans altération, le reste se décompose en différents carbures et produits pyrogénés. (Fridau.)

ÉTHER ÉTHYLCÉTYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)\,C^{32}H^{34}O^2$.
At. : $C^2H^5.\,C^{16}H^{33}O$.

Syn. : *Oxyde d'éthyle et de céthyle.*

Préparation. — On traite, à la température du bain-marie, l'éther éthyliodhydrique par le cétylate de sodium ou éthal sodé. On le purifie comme l'éther cétylique.

Propriétés. — Il constitue des cristaux lamelleux fusibles à +20° et solubles dans l'alcool et l'éther froids. (Becker.)

ÉTHER AMYLCÉTYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^{10}H^{10})\,C^{32}H^{34}O^2$.
At. : $C^5H^{11}.\,C^{16}H^{33}.O$.

Syn. : *Oxyde d'amyle et de cétyle.*

On l'obtient comme le précédent par double décomposition entre l'éther isoamyliodhydrique et l'éthal sodé.

Il fond à +33°. (Becker.)

ÉTHER CÉTYLCHLORHYDRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})\,HCl$.
At. : $C^{16}H^{33}.Cl$.

Syn. : *Chlorure de cétyle.*

Préparation. — On mélange dans une cornue volumes égaux d'éthal et de perchlorure de phosphore. La réaction s'établit d'elle-même ; les deux corps s'échauffent et fondent en donnant naissance à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. En chauffant ensuite la cornue, on recueille à la distillation d'abord de l'oxychlorure de phosphore, puis l'éther cétylchlorhydrique. On distille de nouveau celui-ci avec une petite quantité de perchlorure de phosphore. La matière ainsi obtenue est traitée par une grande quantité d'eau froide qui détruit presque totalement les chlorures de phosphore pendant que l'éther

vient surnager : on le fait bouillir avec de l'eau et on le dessèche dans le vide à 120°. Pour lui enlever les dernières traces d'acide chlorhydrique libre, il faut le distiller sur une petite quantité de chaux vive. (Dumas et Péligot). Il se forme en outre dans cette préparation du cétène et une combinaison organique non étudiée renfermant de l'acide phosphorique. (Tüttscheff.)

Propriétés. — C'est une huile limpide, légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'éther. Sa densité $=0,8412$ à $+12°$. Il commence à bouillir vers 290°, mais en se décomposant partiellement. Par une ébullition prolongée il se décompose totalement et il ne reste plus que du cétène bouillant à 274°. (Tüttscheff.)

ÉTHER CÉTYLBROMHYDRIQUE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^{32}H^{32})HBr. \\ \text{At. : } C^{16}H^{33}.Br. \end{cases}$$

Syn. : *Bromure de cétyle.*

Préparation. — On chauffe au bain d'huile, à une température qui ne doit pas dépasser 120°, un mélange d'éthal et de phosphore auquel on ajoute peu à peu le brome par un tube à robinet. Il se dégage pendant la réaction des vapeurs d'acide bromhydrique, de brome et de phosphore. La réaction terminée, on laisse refroidir, les bromures de phosphore cristallisent ; on décante le liquide et on le verse dans l'eau froide : l'éther cétylbromhydrique se solidifie. Pour le purifier, on le lave à l'eau tiède à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide. Finalement, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool chaud.

Propriétés. — C'est un corps blanc, solide, fusible à $+15°$. La chaleur le décompose. (Fridan.)

ÉTHER CÉTYLIODHYDRIQUE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^{32}H^{32})HI. \\ \text{At. : } C^{16}H^{33}.I. \end{cases}$$

Syn. : *Iodure de cétyle.*

Préparation. — On le prépare en faisant réagir l'iode sur un mélange d'éthal et de phosphore : le procédé est le même que celui qui sert à préparer l'éther bromhydrique ; il faut éviter de dépasser la température de 150°.

Propriétés. — Corps blanc, solide, fusible à $+22°$, peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant et l'éther, qui le laissent déposer en cristaux foliacés. Chauffé à 250°, il se décompose subitement avec dégagement d'iode, d'acide iodhydrique et de divers carbures d'hydrogène.

Il est décomposé par les oxydes facilement réductibles : l'oxyde de mercure à 200°, l'oxyde d'argent à 100°, le décomposent avec un grand dégagement de chaleur; il se forme des iodures de mercure ou d'argent, il se dégage du cétène et il reste dans la cornue, mélangé aux iodures, un corps fusible à +50°, qui est probablement de l'alcool cétylique :

$$\underbrace{2[C^{32}H^{32}(HI)]}_{\text{Éther cétyliodhydrique.}} + 2HgO = \underbrace{C^{32}H^{34}O^{2}}_{\text{Alcool cétylique.}} + \underbrace{C^{32}H^{32}}_{\text{Cétène.}} + 2HgI.$$

Un courant prolongé de gaz ammoniac dans l'éther cétyliodhydrique maintenu en fusion à 180° donne naissance à la tricétylamine. Il forme avec l'aniline la cétylphénylamine et la bicétylphénylamine. (Fridau.)

ÉTHER CÉTYLSULFHYDRIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})H^{2}S^{2}$.
At. : $C^{16}H^{33}.S$.

Syn. : *Mercaptan cétylique*, — *Sulfhydrate de cétyle.*

Préparation. — On fait bouillir l'éther cétylchlorhydrique avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium. Par refroidissement, le mercaptan cétilique vient former une couche solide à la surface du liquide. Pour le purifier on le fait bouillir avec de l'eau qui enlève l'excès de sulfhydrate de potassium; puis, comme il contient toujours un peu d'éther neutre, on le dissout dans l'alcool chaud et on précipite cet éther neutre par une solution alcoolique d'acétate de plomb qui n'agit pas sur l'éther acide; on ajoute alors de l'eau au mélange pour précipiter l'éther acide qui est en dissolution, et on épuise le précipité complexe ainsi formé, par l'éther qui ne dissout que le mercaptan cétylique; on chasse l'éther par distillation; on fait cristalliser finalement le résidu dans l'alcool chaud.

Propriétés. — Il fond à 50°,5. Il n'agit pas sur l'oxyde de mercure comme les autres mercaptans; il ne précipite qu'à la longue les solutions alcooliques des sels d'argent et de sublimé. (Fridau.)

ÉTHER CÉTYLSULFHYDRIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})^{2}H^{2}S^{2}$.
At : $(C^{16}H^{33})^{2}S$.

Syn. : *Sulfure de cétyle.*

Préparation. — On fait bouillir pendant plusieurs heures l'éther cétylchlorhydrique avec une solution alcoolique de monosulfure de potassium. Quand

la réaction est terminée, l'éther cétylsulfhydrique forme une couche huileuse qui surnage le liquide et qui se solidifie par le refroidissement. On le purifie par des lavages à l'eau bouillante et par des cristallisations répétées dans un mélange chaud d'alcool et d'éther.

Propriétés. — Il constitue des paillettes brillantes, fusibles à 57°,5. Il est très peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Dissous dans l'alcool bouillant, il est précipité par une solution alcoolique d'acétate de plomb ; le précipité est insoluble dans l'éther, propriété utilisée, comme on l'a vu, pour le séparer d'avec le mercaptan cétylique. (Fridau.)

ÉTHER CÉTYLAZOTIQUE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})AzO^5.HO$.
At. : $C^{16}H^{33}.AzO^3$.

Syn. : *Nitrate de cétyle.*

Préparation. — On projette peu à peu, en agitant vivement, de l'éthal pulvérisé dans un mélange d'acide sulfurique (2 p.) et d'acide azotique monohydraté (1 p.). La réaction s'opère sans qu'il se dégage beaucoup de chaleur et l'éthal se transforme en un produit huileux qui vient surnager. On le décante et, afin de le diviser pour le lavage, on le dissout dans l'éther et on agite cette solution éthérée avec de l'eau : on le sépare et on le sèche dans le vide.

Propriétés. — Il se solidifie à +10°-12° en longues aiguilles aplaties; sa densité à l'état liquide est de 0,91. Il est peu soluble dans les alcools méthylique, éthylique, amylique froids, beaucoup plus soluble dans ces liquides bouillants, ainsi que dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. (Champion.)

ÉTHER CÉTYLSULFURIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})S^2H^2O^8$.
At. : $C^{16}H^{33}.SHO^4$.

Syn. : *Acide cétylsulfurique, — Sulfate acide de cétyle.*
On ne connaît que son sel de potassium.

Préparation du cétylsulfate de potassium. — On fait fondre l'éthal à une température qui dépasse aussi peu que possible celle de son point de fusion ; on y verse de l'acide sulfurique en agitant et en refroidissant au besoin ; puis on sature la masse par de la potasse dissoute dans l'alcool. Il se précipite du sulfate de potassium et la liqueur renferme le cétylsulfate avec l'éthal en excès. On évapore, on fait cristalliser le résidu une première fois dans l'alcool absolu

bouillant pour séparer les dernières traces de sulfate de potasse, et une seconde fois dans l'éther froid pour enlever l'excès d'éthal.

Propriétés. — Ce sel forme des paillettes nacrées, peu solubles dans l'alcool et l'éther froids, très-solubles dans ces liquides bouillants. On ne peut en isoler l'acide cétylsulfurique. (Dumas et Péligot — Heintz — Köhler.)

ACIDE CÉTYLDITHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $C^{32}H^{32}(C^2H^2S^4O^2)$.
At. : $C^{16}H^{33}.CHS^2O$.

Syn. : *Acide xanthocétylique, cétylxanthique.*
On ne le connaît qu'à l'état de sel de potassium.

Préparation. — On dissout à froid de l'éthal dans du sulfure de carbone jusqu'à saturation ; on ajoute à cette solution de la potasse pulvérisée ; la réaction s'accomplit rapidement et il se forme un magma qu'on additionne de trois ou quatre fois son volume d'alcool et qu'on chauffe doucement. La dissolution effectuée, on décante le liquide clair, celui-ci laisse déposer par refroidissement le cétylxanthate de potasse $C^{32}H^{32}(C^2HKS^4O^2)$, qu'il ne reste plus qu'à purifier par cristallisation dans l'alcool, lavage à l'éther et dessiccation dans le vide.

Propriétés. — C'est une poudre blanche, très légère, soluble dans l'alcool et l'éther plus à chaud qu'à froid, grasse au toucher, d'une légère odeur qui rappelle celle des corps gras, très-hygrométrique.

Mis en digestion avec l'acide chlorhydrique étendu, ce sel régénère l'éthal. Dissous dans l'alcool, il précipite le bichlorure de mercure, l'acétate de plomb, et les sels de zinc en blanc, l'azotate d'argent en jaune ; les précipités formés par les sels de plomb et d'argent se décomposent rapidement en noircissant. (De la Provostaye et Desains.)

ÉTHER CÉTYLBORIQUE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})BoO^5HO$.
At. : $C^{16}H^{33}.BoO^2$.

Syn. : *Borate monocétylique.*

Préparation. — On chauffe l'alcool cétylique avec l'anhydride borique, il y a élimination d'une molécule d'eau et formation d'un borate monocétylique ; on épuise la masse par l'éther, on chasse celui-ci par distillation.

Propriétés. — Il se présente sous forme d'une masse cristalline blanche, fusible à 58°. (Schiff et Bechi.)

Pour préparer les éthers acétique, butyrique, valérique, on dissout l'alcool éthalique dans l'acide correspondant à l'aide d'une douce chaleur; on fait passer dans cette solution un courant d'acide chlorhydrique sec, et, lorsque ce gaz cesse d'être absorbé, on chauffe quelques instants au bain-marie; on précipite l'éther formé par affusion d'eau; on le lave avec une solution étendue d'un carbonate alcalin, puis à l'eau tiède; enfin, on le refroidit assez pour qu'il se solidifie, et après avoir essoré les cristaux, on les dessèche dans le vide. (Dollfus.)

ÉTHER CÉTYLACÉTIQUE $(C^{32}H^{32})C^4H^4O^4$. *En at. :* $C^{16}H^{33}.C^2H^3O^2$.

Il fond à + 18°,5 (Becker); il a pour densité à l'état liquide : 0,858 à la température de 20°. Il bout à 220°-225° sous la pression de 202mm (Dollfus). D'après Krafft, il fond à + 22°-23° et bout à 199°,5-200°,5 sous la pression de 15mm. Il est peu soluble dans l'alcool froid.

ÉTHER CÉTYLBUTYRIQUE $(C^{32}H^{32})C^8H^8O^4$. *En at. :* $C^{16}H^{33}.C^4H^7O^2$.

Il fond à + 20°; à cette température il a pour densité 0,856. Il bout à 260°-270° sous la pression de 202mm. (Dollfus.)

ÉTHER CÉTYLISOVALÉRIQUE $(C^{32}H^{32})C^{10}H^{10}O^4$. *En at. :* $C^{16}H^{33}.C^5H^{11}O^2$.

Il fond à + 25°; sa densité à l'état liquide est de 0,852. Il bout à 280°-290° sous la pression de 202mm. (Dollfus.)

ÉTHER CÉTYLPALMITIQUE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})C^{32}H^{32}O^4$.
{ At. : $C^{16}H^{33}.C^{16}H^{31}O^2$.

Il constitue, avec l'éther cétylstéarique, la plus grande partie du blanc de baleine ou spermaceti.

Il se laisse difficilement isoler par des cristallisations fractionnées dans l'alcool, plusieurs fois répétées. Il fond à 53°,5. (Heintz.)

Il se prépare comme le suivant :

ÉTHER CÉTYLSTÉARIQUE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})C^{36}H^{36}O^4$.
{ At. : $C^{16}H^{33}.C^{18}H^{35}O^2$.

Il existe à l'état naturel dans le blanc de baleine. (Heintz.)

Préparation. — On chauffe à 200°, en tubes scellés, pendant 8 à 10 heures, 1 partie d'éthal avec 5 parties d'acide stéarique. Pour enlever l'excès d'acide stéarique, on maintient la masse à 100° pendant quelques instants avec un peu de chaux éteinte et on l'épuise ensuite par l'éther bouillant ; on évapore l'éther et on recommence ces opérations jusqu'à ce que le produit, dissous dans l'alcool bouillant, ne rougisse plus la teinture alcoolique de tournesol. On prive la matière de l'excès d'éthal en l'épuisant par l'alcool bouillant, qui ne dissout que fort peu l'éther cétylstéarique. Enfin on termine par une cristallisation dans l'éther bouillant. (Berthelot.)

Propriétés. — Il se présente sous forme de lamelles minces, larges et brillantes, semblables au blanc de baleine. Il est insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther froid, très-soluble dans l'éther bouillant. Il fond à 55°-60° ; la chaleur le décompose facilement. (Berthelot.)

ÉTHER CÉTYLBENZOIQUE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})C^{14}H^{6}O^{4}$.
At. : $C^{16}H^{33}.C^{7}H^{5}O^{2}$.

Préparation. — On fait réagir le chlorure de benzoyle sur l'alcool cétylique.

Propriétés. — Il constitue des écailles cristallines solubles dans l'éther et fusibles à + 30°. (Bayer.)

ÉTHER CÉTYLSUCCINIQUE

Form. { Éq. : $(C^{32}H^{32})^{2}C^{8}H^{6}O^{8}$.
At. : $(C^{16}H^{33})^{2}C^{4}H^{4}O^{4}$.

Préparation. — On chauffe comme ci-dessus, pendant 15 heures, 1 équivalent d'acide succinique et 2 équivalents d'éthal ; on obtient une masse homogène qu'on neutralise par du carbonate de sodium desséché et qu'on épuise par un mélange chaud d'alcool et d'éther. Le résidu de l'évaporation de cette solution éthéro-alcoolique est purifié par une seconde cristallisation dans le même dissolvant.

Propriétés. — Il constitue des paillettes fines, blanches, fusibles à 58°, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther. (Tüttscheff.)

§ XII

ÉTHERS DE L'ALCOOL CÉRYLIQUE

La plupart des éthers de l'alcool cérylique ou cérotique que l'on connaît se rencontrent à l'état naturel dans certaines productions végétales, telles que sucs laticifères ou exsudations produites sous l'influence de la piqûre d'un insecte.

ÉTHER CÉRYLAZOTIQUE

Form. { Éq. : $(C^{54}H^{54})AzO^{5}HO$.
At. : $C^{27}H^{55}.AzO^{3}$.

Préparation. — On dissout l'alcool cérylique dans l'éther qu'on laisse évaporer, l'alcool est ainsi rendu pulvérulent. On en fait une pâte avec de l'acide sulfurique et on introduit le tout dans un mélange d'acide sulfurique (1 p.) et d'acide azotique fumant (2 p.); on mélange intimement, et au bout de 24 heures de contact, on laisse écouler le liquide acide. Pour faciliter les lavages, il est bon de dissoudre la masse dans l'éther et d'agiter cette solution avec de l'eau; les cristaux sont ensuite essorés et purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant. (Champion.)

Propriétés. — L'éther cérylazotique est en cristaux fusibles à 76°.

ETHER ISOCÉRYLACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^{54}H^{54})C^{4}H^{4}O^{4}$.
At. : $C^{27}H^{55}.C^{2}H^{3}O^{2}$.

Kessel[1] a rencontré dans la résine du *Ficus gummiflua* de Java une subtance cristalline, fusible à 60°-65°, et possédant la formule de l'alcool cérylique. L'éther acétique de cet alcool isocérylique est une masse cristallisée confusément et fusible à 57°.

1. Kessel, *D. Chem. Gesell.*, t. II, p. 2114.

ÉTHER CÉRYLPALMITIQUE

Form. { Éq. : $(C^{54}H^{54})C^{32}H^{32}O^4$.
At. : $C^{27}H^{55}.C^{16}H^{31}O^2$.

Il existe à l'état naturel dans la partie résineuse du suc de pavots. On traite ce suc épaissi (opium) par le chloroforme ; dans la partie dissoute par ce véhicule on sépare l'éther palmitique de l'éther cérotique par des cristallisations dans l'alcool.

C'est une poudre cristalline fusible à 79°. (Hesse [1].)

ÉTHER CÉRYLCÉROTIQUE

Form. { Éq. : $(C^{54}H^{54})C^{54}H^{54}O^4$.
At. : $C^{27}H^{55}.C^{27}H^{53}O^2$.

Il existe à l'état naturel dans la cire extraite du suc de pavots : on l'en extrait au moyen du chloroforme dans lequel il est soluble.

Il constitue presque entièrement la *Cire de Chine* [2]. Celle-ci est épuisée par un mélange d'huile de naphte et d'alcool ; ce mélange abandonne par évaporation des cristaux qui sont épuisés à leur tour par l'éther ; le résidu de l'évaporation de l'éther est purifié par une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant.

On obtient ainsi des cristaux peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther, très-solubles dans l'huile de naphte. Ils fondent à 81°,5. Ils possèdent la composition de l'éther cérylcérotique [3]. (Brodie — Lewy — Hanbury.)

1. Hesse, *D. Chem. Gesell.*, t. III, p. 639.

2. On trouve en Chine dans le commerce une sorte de cire qui offre l'aspect extérieur du blanc de baleine. Son origine et sa composition ont été l'objet des travaux de Brodie, de Lewy et de Hanbury.

C'est une exsudation du *Rhus succedanea* (Julien), ou de différents *Fraxinus* (Fortune), produite sous l'influence de la piqûre d'un *Coccus* (Lockart), le *Coccus sinensis* (Westwood). Réservée autrefois pour le service personnel de l'empereur et des grands mandarins, elle est aujourd'hui l'objet d'un commerce considérable et sert à la fabrication des bougies (Hanbury).

3. D'après Schalfeeff, l'acide cérotique de Brodie n'est qu'un mélange dont on peut isoler plusieurs espèces définies, au moyen de la méthode des cristallisations fractionnées. (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVI, p. 450, et t. XXVII p. 372. Correspondance russe.)

§ XIII

ÉTHERS DE L'ALCOOL MÉLISSIQUE OU MYRICIQUE [1]

ÉTHER MYRICYLCHLORHYDRIQUE $C^{60}H^{60}(HCl)$.

On l'obtient en chauffant à 100°, en tubes scellés, un mélange en proportions équivalentes d'alcool myricique et de perchlorure de phosphore.

Il se précipite de sa solution alcoolique bouillante sous forme de flocons amorphes, fusibles à 64°,5. On n'a pu l'obtenir cristallisé. (Pieverling.)

ÉTHER MYRICYLIODHYDRIQUE $C^{60}H^{60}(HI)$.

On le prépare en ajoutant peu à peu et successivement du phosphore rouge, puis de l'iode, à de l'alcool myricique fondu et maintenu à 120° ; on ajoute de l'eau qui précipite l'éther, forme et détruit en même temps l'excès d'iodure de phosphore ; on recueille le précipité cireux, qu'on fait recristalliser dans l'alcool méthylique bouillant.

Il constitue des cristaux foliacés fusibles à 69°,5. (Pieverling.)

ÉTHER MYRICYLSULFHYDRIQUE ACIDE $C^{60}H^{60}(H^2S^2.)$

On chauffe à l'ébullition des solutions alcooliques de sulfure de potassium et d'éther myricylchlorhydrique ; le précipité qui se dépose par refroidissement est purifié par dissolution dans la benzine bouillante, seul véhicule qui le dissolve en proportion un peu notable ; il ne se forme pas d'éther neutre dans cette opération.

Ce corps est un précipité jaunâtre, amorphe, fusible à 94°,5. (Pieverling.)

ÉTHER MYRICYLAZOTIQUE $C^{60}H^{60}$ (AzO^5,HO).

On le prépare comme l'éther cétylazotique.

Il fond à 61°. (Champion.)

ÉTHER MYRICYLPALMITIQUE $C^{60}H^{60}(C^{32}H^{32}O^4)$ (*palmitate de myricyle*).

Il constitue la plus grande partie de ce que l'on appelait autrefois la *myricine* de la cire d'abeilles (Brodie). Il existe dans la cire de *Carnaüba* accompagné d'alcool mélissique libre (Maskeline) et d'autres éthers dont les acides ne sont pas bien déterminés (Bérard).

Après avoir épuisé la cire d'abeilles par l'alcool absolu bouillant, on traite le résidu insoluble par l'éther ; celui-ci abandonne par évaporation le palmitate de myricyle, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Il constitue des cristaux lamelleux, fusibles à 71°-72°. (Brodie.)

1. On préfère souvent cette dernière dénomination pour éviter les confusions dans la nomenclature, l'acide correspondant $C^{60}H^{60}O^4$ portant le nom d'acide mélissique.

CHAPITRE II

ÉTHERS DES ALCOOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS

§ I

ÉTHERS DES ALCOOLS $C^{2n}H^{2n}O^2$.

I. — ÉTHERS DE L'ALCOOL VINYLIQUE

L'alcool vinylique n'est connu qu'à l'état d'éther mixte [1].

ÉTHER MÉTHYLVINYLIQUE BICHLORÉ $C^2H^2(C^4H^2Cl^2O^2)$.

En chauffant au réfrigérant à reflux, vers 50°-60°, 104 gr. d'éthylène trichloré avec 144 gr. de méthylate de potassium, et en additionnant d'eau le produit de la réaction, on obtient un corps qui se sépare sous forme d'un liquide visqueux ; on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie :

$$C^4HCl^3 + C^2H^3KO^2 = C^6H^4Cl^2O^2 + KCl.$$

Le corps $C^6H^4Cl^2O^2$ est considéré comme l'éther méthylvinylique bichloré $C^2H^2(C^4H^2Cl^2O^2)$. Il bout à 109°-110° ; sa densité à 0° est de 1,29. Traité par l'acide sulfurique étendu, à la température de 100°, il fournit l'aldéhyde bichloré $C^4H^2Cl^2O^2$. (Denaro.)

(1) Le chlorure, le bromure et l'iodure de vinyle sont identiques avec l'éthylène chloré, l'éthylène bromé et l'éthylène iodé. (Voir Carbures d'hydrogène.)

ÉTHER VINYLÉTHYLIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^4.C^4H^4O^2$.
{ At. : $C^2H^5.C^2H^3O$.

Préparation. — On chauffe le monochloracétal avec du sodium, à 130°-140°, dans une cornue reliée à un réfrigérant et à un récipient entouré de glace. Le produit distillé est rectifié d'abord aux environs de 50°, puis de nouveau à 35°-36° (Wislicenus) :

$$\underbrace{2\,CH^5ClO^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)]}_{\text{Acétal monochloré.}} + Na^2 = \underbrace{3\,C^4H^4(C^4H^4O^2)}_{\text{Éther vinyl-éthylique.}} + 2\,NaCl + H^2O^2.$$

Propriétés. — Ce corps est un liquide peu soluble dans l'eau ; il bout à 35°,5 ; sa densité est de 0,7625 à 15°. Il se combine avec énergie au chlore dilué dans un gaz inerte, pour former l'éther bichloré $C^8H^8Cl^2O^2$. Le brome dissous dans le chloroforme ou le sulfure de carbone agit de même pour donner l'éther bibromé $C^8H^8Br^2O^2$; l'iode employé en petite proportion ne donne lieu qu'à des produits de polymérisation. L'acide sulfurique étendu le dédouble en aldéhyde et alcool éthyliques :

$$C^4H^4(C^4H^4O^2) + H^2O^2 = C^4H^4O^2 + C^4H^6O^2.$$

(Wislicenus.)

Dérivés chlorés. — On obtient le dérivé monochloré $C^8H^7ClO^2$ en faisant réagir sur l'alcoolate de sodium à la température de 120° l'hydrure d'éthylène trichloré $C^4H^3Cl^3$; c'est un liquide bouillant à 122°-123°.

L'isomère $C^4H^3Cl.Cl^2$, ou chlorure d'éthylène monochloré, donne naissance au dérivé dichloré $C^8H^6Cl^2O^2$, ou dichloroxéthyléthylène, liquide bouillant à 128°,2, que l'on obtient aussi avec la potasse alcoolique et l'éthylène trichloré.

Le dérivé trichloré $C^8H^6Cl^{12}O^2$ ou trichloroxéthyléthylène s'obtient en chauffant à 110° l'éthylène perchloré avec l'alcoolate de sodium, ou l'éther tétrachloré avec une solution alcoolique de potasse : c'est un liquide bouillant à 154°,8.

Enfin on considère, certains auteurs du moins, comme l'éther vinyléthylique perchloré le chloroxéthose de Malaguti $C^8Cl^6O^2$ (V. ce mot à l'Éther éthylique perchloré).

(Geuther et Fischer — Paterno et Pisati.)

II. — ÉTHERS DE L'ALCOOL ALLYLIQUE

ÉTHER ALLYLALLYLIQUE. — $C^6H^4(C^6H^6O^2)$.

Syn. : *Oxyde d'allyle.*

Préparation. — 1. On fait réagir l'iodure d'allyle sur l'oxyde de mercure ou sur l'oxyde d'argent. (Berthelot et de Luca.)

2. On traite l'alcool allylique potassé par l'iodure d'allyle, la réaction s'effectue avec un grand dégagement de chaleur ; on distille pour séparer l'éther de l'iodure de potassium, qui se dépose. (Cahours et Hoffmann.)

Propriétés. — Il bout à 82° (C. et H.); à 85°-87° (B. et de L.).

ÉTHER MÉTHYLALLYLIQUE $C^6H^4(C^2H^4O^2)$ — $C^2H^2(C^6H^6O^2)$.

Préparation. — On le prépare en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le méthylate de potassium, ou l'iodure de méthyle sur l'alcool allylique potassé. (Henry.)

Propriétés. — Il bout à 46°; sa densité à 11° est égale à 0,77.

Il se combine au brome pour former la méthyldibromhydrine $C^6H^2(C^2H^4O^2)(HBr)(HBr)$ bouillant à 185°, au chlorure d'iode pour former la méthylchloroiodhydrine $C^6H^2(C^2H^4O^2)(HBr)(HI)$ bouillant à 195°-196°. (Silva.)

ÉTHER ÉTHYLALLYLIQUE $C^6H^4(C^4H^6O^2)$ — $C^4H^4(C^6H^5O^2)$.

Préparation. — Sa préparation est analogue à celle de l'éther précédent.

Propriétés. — Il bout à 62°,5 (B. et L.) ; à 64° (C. et H.).

Il se combine au chlore, au brome et à l'acide hypochloreux pour former l'éthyldichlorhydrine $C^6H^2(C^4H^6O^2)(HCl)(HCl)$ bouillant à 165°, l'éthyldibromhydrine $C^6H^2(C^4H^6O^2)(HBr)(HBr)$ bouillant à 193°-195° (Markownikoff) et l'éthylchlorhydrine $C^6H^2(C^4H^6O^2)(HCl)(H^2O^2)$ bouillant à 230° (Henry). Au contact d'une solution concentrée d'acide iodhydrique il s'échauffe et se transforme en iodure d'allyle, iodure d'éthyle et eau. (Oppenheim.)

ÉTHER ISOAMYLALLYLIQUE $C^6H^4(C^{10}H^{12}O^2)$ — $C^{10}H^{10}(C^6H^6O^2)$.

Il se prépare comme l'éther méthylallylique.
Il bout à 120°. (B. et L.)

ÉTHER ALLYLCHLORHYDRIQUE.

Form. { Éq. : $C^6H^4(HCl)$.
At. : $C^3H^5.Cl$.

Syn. : *Chlorure d'allyle.*

Formation. — On chauffe à 100° l'éther allyloxalique avec du chlorure de calcium, ou avec un mélange de bichlorure de mercure et d'iodure d'allyle dissous dans l'alcool. (Oppenheim.)

On fait réagir le trichlorure de phosphore sur l'alcool allylique. (Tollens.)

Préparation. — On chauffe pendant quelques heures à 100°, en vase clos, l'alcool allylique avec l'acide chlorhydrique concentré. (Eltekow.)

Propriétés. — Il bout à 46° (Tollens); à 44°,6 (Brühl). Densité à 0° = 0,9547.

Il forme par union directe : avec l'acide chlorhydrique sec à 100°, le chlorure de propylène; avec l'acide bromhydrique sec, le chlorobromure de propylène normal; avec l'acide iodhydrique, l'iodure d'isopropyle; avec l'acide hypochloreux, le chlorure de l'alcool allylique $C^6H^6Cl^2O^2$; avec l'acide hypobromeux, le bromure de l'alcool allylique $C^6H^6Cl^2O^2$; avec le brome, le chlorobromure $C^6H^5ClBr^2$ bouillant à 195° (Oppenheim — Henry); avec le chlorure d'iode, la dichlorhydroiodhydrine $C^6H^5ICl^2$ (Henry); avec la potasse alcoolique, l'éther éthylallylique; avec 8 à 10 fois son volume d'eau, la monochlorhydrine propylénique $C^6H^4(H^2O^2)(HCl)$. (Oppenheim.)

ÉTHER ALLYLBROMHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(HBr)$.
At. : $C^3H^5.Br$.

Syn. : *Bromure d'allyle.*

Préparation. — 1° On fait tomber goutte à goutte de l'alcool allylique sur du tribromure de phosphore refroidi; on distille ensuite. (Tollens.)

2° Comme cette opération est longue et pénible, et que l'appareil éclate quelquefois, il vaut mieux ajouter à du bromure de potassium de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, chauffer dans un appareil distillatoire, et quand l'acide bromhydrique commence à se dégager, faire tomber goutte à goutte de l'alcool allylique dans le mélange; l'éther distille avec la vapeur d'eau, on le lave avec une liqueur alcaline et on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu. (Grosheintz.)

Propriétés. — Il bout à 70°,7 sous la pression de 755mm; sa densité est de 1,435 à 15°. (Tollens.)

Comme l'éther chlorhydrique, il se combine facilement et par addition directe au brome, à l'acide hypochloreux, au chlorure d'iode, pour donner la tribromhydrine $C^6H^5Br^3$, la chlorhydrobromhydrine $C^6H^6ClBrO^2$ et la chlorhydrobromhydroiodhydrine C^6H^5ClBrI ; il se combine aussi à l'acide bromhydrique et donne, suivant les conditions de température, l'un ou l'autre des bromures de propylène isomériques (voir ce mot). (Henry.)

ÉTHER ALLYLIODHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(HI)$.
At. : C^3H^5I.

Syn. : *Iodure d'allyle.*

Il se forme en même temps que le propylène dans la réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine. (Berthelot et de Luca.)

Préparation. — 1° On introduit dans une cornue 1000 grammes d'iode et 1500 grammes de glycérine anhydre ; l'appareil distillatoire étant assemblé, on en chasse l'air au moyen d'un courant d'acide carbonique, puis on projette peu à peu, avec précaution, par la tubulure de la cornue, de petits fragments de phosphore blanc : l'action, très-vive au début, se ralentit, et pour l'achever il est nécessaire de chauffer légèrement. On distille alors dans un courant d'acide carbonique ; l'éther est purifié par les méthodes ordinaires. (Kannonikow et Saytzeff.) On le sépare de l'iodure d'isopropyle qui l'accompagne par une série de distillations fractionnées, ou bien encore en le combinant au mercure (voir plus bas) et distillant avec de l'iode la combinaison formée. (Linnemann.)

2° On mélange dans une cornue 160 grammes d'alcool allylique, 254 grammes d'iode et 20 grammes de phosphore rouge. On chasse l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique; on laisse en contact pendant 24 heures et on distille dans un courant d'acide carbonique. On évite la formation d'iodure d'isopropyle en maintenant un léger excès d'alcool allylique. (Tollens et Henninger.)

Propriétés. — Il bout à 101°-103°. Densité à 12° = 1,848.

La solution alcoolique agitée avec du mercure donne de l'iodure de mercure-allyle C^6H^5HgI : ce corps, peu soluble dans l'alcool, donne, lorsqu'on le distille avec de l'iode pris en proportion équivalente, la quantité théorique d'iodure d'allyle. (Linnemann.) Chauffé avec l'acide iodhydrique concentré, il donne de l'iodure d'isopropyle. Il se combine au chlorure d'iode et au brome, comme le font les éthers chlorhydrique et bromhydrique correspondants, pour donner des dérivés glycériques. Chauffé pendant longtemps en vase clos avec 20 parties d'eau, il se transforme en alcool allylique et acide iodhydrique. (Niederist.) Traité par le sodium, il donne du diallyle $C^{12}H^{10}$.

Mis en présence de l'éther éthyloxalique et de la poudre de zinc, il donne lieu, sous l'influence d'une douce chaleur, à une réaction énergique ; en dis-

tillant, puis traitant par l'eau le produit distillé, on sépare une huile pesante qui est un mélange d'iodure d'allyle non altéré et d'éther éthylique de l'acide diallyloxalique $C^{16}H^{12}O^{6} = C^{4}H^{2}(C^{6}H^{5})^{2}O^{6}$; celui-ci représente de l'acide oxalique dans lequel $(C^{6}H^{5})^{2}$ remplace O^{2}. (Paterno et Spica.)

Il est très-employé pour la préparation des autres éthers, à cause de la facilité avec laquelle il se prête aux doubles décompositions avec les sels d'argent.

Ces trois éthers étaient appelés autrefois propylènes chloré, bromé, iodé ; ils ne sont qu'isomériques avec les corps qui portent ces noms. (Voir GÉNÉRALITÉS et CARBURES D'HYDROGÈNE.)

ÉTHER ALLYLSULFHYDRIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^{6}H^{4})H^{2}S^{2}$.
At. : $C^{3}H^{5}.HS$.

Syn. : *Mercaptan allylique.*

Préparation. — On le prépare comme le mercaptan éthylique au moyen de l'iodure d'allyle et du sulfhydrate de potasse.

Propriétés. — Il bout à 90°. Il attaque énergiquement l'oxyde de mercure et forme avec lui un mercaptide soluble dans l'alcool bouillant, d'où il cristallise sous forme d'écailles nacrées. (Cahours et Hoffmann.)

ÉTHER ALLYLSULFHYDRIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^{6}H^{4})^{2}H^{2}S^{2}$.
At. : $(C^{3}H^{5})^{2}S$.

Syn. : *Sulfure d'allyle, — Essence d'ail.*

La constitution de ce corps, depuis très-longtemps connu, a été établie par Wertheim.

État naturel. — Il prend naissance lorsqu'on met en contact avec l'eau les organes de certaines plantes de la famille des Crucifères et des Asphodélées : il n'y préexiste pas, mais il se forme à la suite d'une véritable fermentation, provoquée sous l'influence de l'eau par un ferment soluble analogue à l'émulsine, aux dépens de certains principes analogues au myronate de potasse; ainsi l'alcool ne peut servir à extraire cette essence, et la distillation ne doit être employée qu'après une macération préalable dans l'eau froide, la chaleur coagulant, comme le fait l'alcool, le ferment qui cause le dédoublement.

On retire cette essence des tubercules d'*Allium sativum* et d'*Allium cepa*, des feuilles d'*Alliaria sativa ;* les feuilles et les semences d'*Iberis amara* et de *Thlaspi arvense*, les semences de *Capsella Bursa pastoris*, la fournissent

accompagnée d'essence de moutarde dans les proportions de 90 pour 100 de la première et de 10 pour 100 de la seconde; enfin, beaucoup d'autres Crucifères donnent une essence d'ail mélangée de divers principes sulfurés : telles sont les semences de *Brassica napus*, les feuilles de *Cochléaria*, de *Lepidium sativum*, de *Raphanus sativus*, etc.... L'huile essentielle d'*Assa fœtida* se comporte chimiquement comme l'essence d'ail; sa combinaison mercurielle distillée avec du sulfocyanate de potassium (Hlasivvetz) donne de l'essence de moutarde.

Formation. — 1. On chauffe vers 100° le sulfure de potassium avec l'essence de moutarde. (Wertheim.)

2. On chauffe doucement avec du potassium l'essence de moutarde. (Gerhardt.)

Préparation. — On fait tomber goutte à goutte de l'iodure d'allyle dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium. On distille; le liquide distillé est additionné d'eau pour séparer le sulfure d'allyle; celui-ci est séché sur du chlorure de calcium fondu. (Cahours et Hoffmann.)

Propriétés. — Cet éther est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther; son odeur est caractéristique. Il bout à 140°.

Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de sulfure d'allyle et de bichlorure de mercure, il se forme un précipité mixte dont une partie se dissout dans l'alcool et a pour formule $(C^6H^4)^2H^2S^2,HgS,3HgCl$; ce corps, distillé avec le sulfocyanate de potassium, donne l'essence de moutarde accompagnée de beaucoup d'autres produits. Le bichlorure de platine donne dans les mêmes conditions le précipité : $3[(C^6H^4)^2H^2S^2,Pt^2S^4] + [C^6H^4(HCl)]^2Pt^2Cl^4$.

Mis en contact avec l'iodure d'allyle, il donne naissance à l'iodure de triallylsulfine $(C^6H^5)^3S^2I$ (*Voy.* ce mot). (Cahours et Hoffmann.)

Agité avec une solution aqueuse concentrée d'azotate d'argent, il fournit des cristaux prismatiques très-solubles dans l'eau et l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid, qui ont pour composition $(C^6H^4)^2H^2S^2, 2AgO,AzO^5$; l'ammoniaque détruit cette combinaison. (Ludwig.)

ETHER ALLYLAZOTIQUE

Form. { Ép. : $C^6H^4(AzO^5,HO)$.
{ At. : $C^3H^5.AzO^3$.

Syn. : *Azotate d'allyle.*

On fait réagir le bromure d'allyle sur l'azotate d'argent dissous dans l'alcool.

C'est un liquide très mobile, d'odeur repoussante, bouillant à 106° et possédant à 10° une densité égale à 1,09. (L. Henry.)

ACIDE ALLYLSULFUREUX ISOMÉRIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(S^2H^2O^6)$.
{ At. : C^3H^5,SO^3.

Syn. : *Acide allylsulfonique.*

Il paraît se former à l'état de sel de potassium dans les conditions suivantes :

On fait bouillir 8 à 10 heures l'iodure d'allyle avec une solution concentrée de sulfite de potassium ; on chasse ensuite l'excès d'iodure d'allyle par distillation. On évapore à siccité et on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui laisse déposer par refroidissement un sel ayant pour formule :

$$3\,[C^6H^4(S^2HKO^6)] + 2\,KI.$$

On chauffe ce sel avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à expulsion complète de tout l'iode et de tout l'acide sulfurique ; on reprend le résidu par l'alcool, on neutralise cette solution par du carbonate de potasse, on l'évapore à siccité et on reprend le résidu par de l'alcool bouillant ; celui-ci par refroidissement laisse déposer un sel ayant *à peu près* la composition de l'allylsulfite de potassium $C^6H^4(S^2HKO^6)$ (?). (A. de Rad.)

ÉTHER ALLYLSULFURIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $C^6H^4(S^2H^2O^8)$.
{ At. : $C^3H^5.SHO^4$.

Syn. : *Acide sulfoallylique, — Acide allylsulfurique*

On ne le connaît qu'à l'état de sel.

Son sel de baryte se prépare en mélangeant à froid volumes égaux d'acide sulfurique et d'alcool allylique ; après une demi-heure de contact, on étend le liquide 5 à 6 fois son volume d'eau et on achève la préparation comme celle de de l'éthylsulfate de baryte ; il a pour formule $C^6H^4(S^2HBaO^8)$. Les sels de strontium et de plomb sont également cristallisés. (Cahours et Hoffmann.)

L'*éther allylcarbonique* $(C^6H^4)^2C^2H^2O^6$ ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté, en faisant agir soit le sodium sur l'éther allyloxalique, soit l'iodure d'allyle sur le carbonate d'argent. (Cahours et Hoffmann.)

ACIDE ALLYLDITHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(C^2H^2S^4O^2)$.
At. : $C^3H^5.CHS^2O$.

Syn. : *Acide allylxanthique.*

En faisant réagir une solution concentrée de potasse et du sulfure de carbone sur l'alcool allylique, on obtient des aiguilles jaunes cristallisées d'allylxanthate de potassium. (Cahours et Hoffmann.)

ÉTHER ALLYLTRITHIOCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^6H^4)^2C^2H^2S^6$.
At. : $(C^3H^5)^2CS^3$.

Syn. : *Sulfocarbonate d'allyle.*

On le prépare comme l'éther amylique correspondant. Il bout à 170°-175° ; sa densité est de 0,945. (Husemann.)

ÉTHER ALLYLBORIQUE

Form. { Éq. : $(C^6H^4)^3BO^3,3HO$.
At. : $(C^3H^5)^3BO^3$.

Syn. : *Borate d'allyle.*

Préparation. — 1. On dirige un courant de chlorure de bore dans l'alcool allylique anhydre. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le liquide se sépare en deux couches dont la supérieure constitue le borate d'allyle. Ce procédé fournit un faible rendement. (Councler.)

2. Il vaut mieux chauffer pendant quelques heures à 150° en vase clos l'anhydride borique (1 p.) avec l'alcool allylique anhydre (3 à 4 p.). On distille ensuite en recueillant ce qui passe au-dessus de 160° et on rectifie de nouveau à 168°-175°. (Councler.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une odeur irritante, immédiatement décomposable par l'eau avec mise en liberté d'acide borique. Il bout à 168°-175°.

Lorsqu'on le dissout dans quatre fois son poids de tétrachlorure de carbone et qu'on y fait tomber goutte à goutte du brome dissous dans le même véhicule, les deux corps se combinent ; on sépare par distillation le brome en excès et le tétrachlorure de carbone, et il reste un liquide visqueux brunâtre qui est l'hexabromure de borate d'allyle $[(C^6H^4)^3BO^3,3HO]Br^6$. Ce corps se décompose à

120° avec dégagement d'acide bromhydrique; l'eau le décompose en acide borique et alcool dibromopropylique :

$$[(C^6H^4)^3BO^3.3HO]Br^6 + 3H^2O^2 = BO^3,3HO + 3\,C^6H^6Br^2O^2. \quad \text{(Councler.)}$$

ÉTHER ALLYLFORMIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(C^2H^2O^4)$.
At. : $C^3H^5.CHO^2$.

Syn. : *Formiate d'allyle.*

Préparation. — Ce corps prend naissance dans la préparation de l'acide formique au moyen de la glycérine et de l'acide oxalique toutes les fois qu'on laisse la température dépasser 200°. On recueille ce qui distille entre 200° et 260°; on lave ce liquide avec une solution de carbonate de potasse, on le sèche sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie à plusieurs reprises.

Il se forme, par suite du dédoublement de la monoformine de la glycérine en eau, acide carbonique et alcool allylique, et de la combinaison de cet alcool avec l'acide formique qui est le produit principal de la réaction :

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^2H^2O^4) = H^2O^2 + C^2O^4 + C^6H^6O^2.$$
$$C^6H^6O^2 + C^2H^2O^4 = H^2O^2 + C^6H^4(C^2H^2O^4).$$

(Tollens et Weber — Tollens et Kemp — Tollens et Henninger.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aussi irritante que celle de l'essence de moutarde. Il bout à 82°-83° sous la pression de 762^{mm}; sa densité est de 0,9322 à 17°,5. La potasse le saponifie en ses deux composants.

ÉTHER ALLYLACÉTIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(C^4H^4O^4)$.
At. : $C^3H^5.C^2H^3O^2$.

Syn. : *Acétate d'allyle.*

Préparation. — On fait tomber peu à peu de l'iodure d'allyle sur de l'acétate d'argent sec; la réaction est très vive; lorsqu'elle est apaisée on distille; le liquide distillé est rectifié à deux reprises sur de l'acétate d'argent. (Cahours et Hoffmann.)

Propriétés. — Liquide incolore, d'une odeur aromatique et piquante, plus éger que l'eau. Il bout à 102°-103° (Cahours et Hoffmann); à 104°-105° (Brühl).

ÉTHERS ALLYLPROPIONIQUES

On ne connaît que des éthers dérivés d'acides propioniques substitués, savoir :

L'éther allyl-α-bichloropropionique bouillant à 176°-178°.

L'éther allyl-β-bibromopropionique bouillant à 215°-220° ; sa densité est de 1,843 à 0° et de 1,818 à 20° ; sous l'influence de l'hydrogène naissant il donne l'éther allylacrylique (voir ce mot).

Ces deux éthers se se préparent comme les éthers éthyliques correspondants. (Caspary et Tollens — Munder et Tollens.)

ÉTHER ALLYLBUTYRIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(C^8H^8O^4)$.
At. : $C^3H^5.C^4H^7O^2$.

Syn. : *Butyrate d'allyle.*

On le prépare comme l'éther allylacétique.

Il bout vers 140° (Cahours et Hoffmann) ; vers 145° (Berthelot et de Luca).

ÉTHER ALLYLISOVALÉRIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(C^{10}H^{10}O^4)$.
At. : $C^3H^5.C^5H^9O^2$.

Syn. : *Isovalérate d'allyle.*

On le prépare comme l'éther allylacétique.

Il bout à 162°. (Cahours et Hoffmann).

ÉTHER ALLYLACRYLIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(C^6H^4O^4)$.
At. : $C^3H^5.C^3H^3O^2$.

Syn. : *Acrylate d'allyle.*

Préparation. — On le prépare comme l'éther éthylacrylique en dissolvant dans l'alcool l'éther allyl-β-bibromopropionique et le traitant par l'hydrogène naissant ($Zn + SO^3HO$)

$$C^6H^4(C^6H^4Br^2O^4) + H^2 = C^6H^4(C^6H^4O^4) + 2HBr.$$

Propriétés. — C'est un liquide incolore, doué d'une odeur irritante et très-désagréable.

Il bout à 119°-120°.

Lorsqu'on le soumet à la distillation, une partie distille inaltérée, puis à un certain moment le reste se transforme en un polymère gélatineux qu'une température plus élevée transforme partiellement, d'une façon inverse, en éther allylacrylique. Exposé longtemps à la lumière solaire, il se transforme en un polymère solide dur et incolore. (Caspary et Tollens.)

ÉTHER ALLYLBENZOIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(C^{14}H^6O^4)$.
At. : $C^3H^5.C^7H^5O^2$.

Syn. : *Benzoate d'allyle.*

On le prépare soit comme l'éther allylacétique au moyen de l'iodure d'allyle et du benzoate d'argent, soit en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur l'alcool allylique.

Il bout à 228°. (Cahours et Hoffmann.)

ÉTHER ALLYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^6H^4(C^2HAzS^2)$.
At. : $C^3H^5.CAzS$.

Syn. : *Sulfocyanate d'allyle.*

On a vu précédemment (V. *Généralités. Isomérie dans les éthers*) pourquoi les modes généraux de préparation des éthers sulfocyaniques ne s'appliquaient pas au sulfocyanate d'allyle, ou plutôt dans quelles conditions spéciales ils devaient être appliqués pour éviter la formation de son isomère, la sulfocarbimide allylique. Nous ne reviendrons donc pas sur cette question d'isomérie.

Préparation. — 1° On dissout 1 partie de sulfocyanate de potassium dans 2 à 3 parties d'alcool à 90 %; à cette solution, maintenue dans la glace fondante, on ajoute peu à peu une quantité équivalente de bromure d'allyle. Quand le dépôt de bromure de potassium cesse d'augmenter, on verse dans le liquide de l'eau à 0° environ, et on sépare le liquide huileux qui vient surnager; on le sèche sur du chlorure de calcium. (Gerlich.)

2° On laisse en contact pendant douze heures, dans un endroit frais, une solution éthérée de chlorure de cyanogène avec de l'allylmercaptide de plomb récemment préparé :

$$(C^6H^4)HPbS^2 + C^2AzCl = C^6H^4(C^2HAzS^2) + PbCl.$$

On décante le liquide éthéré et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. (Billeter.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une odeur vive. La densité est de 0° à 1,071 et de 1,056 à 15°. Il bout à 161°. Il se transforme partiellement à la longue en son isomère la sulfocarbimide allylique; cette transformation est très-rapide à chaud; en effet, lorsqu'on le distille, le point d'ébullition s'abaisse progressivement et finit par se fixer à 148°-149°, point d'ébullition de cet isomère.

L'hydrogène naissant (Zn + HCl) à basse température donne naissance au mercaptan allylique et à l'acide cyanhydrique (Gerlich); l'amalgame de sodium fournit du sulfure de sodium et de l'allylcarbylamine, celle-ci provenant de la sulfocarbimide qui a pris naissance en vertu d'une transposition moléculaire provoquée par la chaleur, car la réaction est assez violente. (Billeter.)

La potasse alcoolique le dédouble à froid en mercaptan allylique et sulfocyanate de potassium. Il ne réagit ni sur l'ammoniaque, ni sur le nitrate d'argent ammoniacal, ni sur le bichlorure de mercure, ce qui le différencie de l'essence de moutarde ou sulfocarbimide allylique.

ÉTHER ALLYLOXALIQUE

Form. { Éq. : $(C^6H^4)^2C^4H^2O^8$.
Form. { At. : $(C^3H^5)^2C^2O^4$.

Syn. : *Oxylate d'allyle.*

Préparation. — On verse peu à peu de l'iodure d'allyle dissous dans l'éther anhydre sur de l'oxalate d'argent délayé dans ce même véhicule; on effectue cette opération dans un appareil à reflux afin de faire retomber les vapeurs qui se dégagent sous l'influence de la chaleur produite par la combinaison. On incline ensuite le réfrigérant en sens contraire et on distille d'abord au bain-marie l'éther, puis à feu nu l'oxalate d'allyle; celui-ci est rectifié une seconde fois sur de l'oxalate d'argent.

Propriétés. — Il est plus dense que l'eau; il bout à 207°.

L'eau le décompose très-rapidement; il donne avec l'ammoniaque aqueuse de l'oxamide et de l'alcool allylique; avec l'ammoniaque alcoolique l'allyloxaméthane. Le sodium l'attaque rapidement, surtout à chaud; il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme une huile incolore qui paraît être le carbonate d'allyle. (Cahours et Hoffmann.)

ÉTHERS DES ALCOOLS ALLYLIQUES CHLORÉ, BROMÉ ET IODÉ

Éther α-méthylallylique monobromé $C^2H^2(C^6H^5BrO^2)$.

On fait réagir la potasse solide sur la méthyldibromhydrine (obtenue à l'aide du brome et de l'éther méthylallylique). Il se forme en même temps de l'éther méthylpropargylique.

Cet éther bout à 115°-116°; sa densité à 10° est égale à 1,35. (Henry.)

Éther éthylallylique monochloré $C^4H^4(C^6H^5ClO^2)$.

On en connaît deux isomères. On les obtient au moyen de l'épidichlorhydrine et de la potasse alcoolique : celui (α) qui dérive de l'épidichlorhydrine α bout à 110° (Friedel et Silva); celui (β) qui dérive de l'épidichlorhydrine β bout à 120°-125°. (Friedel et Silva.)

Éther α-éthylallylique monobromé $C^4H^4(C^6H^5BrO^2)$.

On distille sur de la soude l'éthyldibromhydrine.
Il bout à 130°-135°. (Henry.)

Éther éthylallylique bibromé $C^4H^4(C^6H^4Br^2O^2)$.

Il se forme par la combinaison du brome avec l'éther éthylpropargylique. (Liebermann et Kretschmer.)

Éther éthylallylique triiodé $C^4H^4(C^6H^3I^3O^2)$.

Il prend naissance quand on fait réagir l'iode dissous dans l'éther sur la combinaison argentique de l'éther éthylpropargylique. (Henry.)

Éther éthylallylique iodo-bibromé $C^4H^4(C^6H^3Br^2IO^2)$.

Il paraît se former par combinaison du brome à l'éther éthylpropargylique iodé. (Liebermann.)

Éther β-bromoallylique $C^6H^4(C^6H^4Br^2O^2)$.

Il se forme en même temps que l'alcool propargylique dans l'action de la potasse solide sur l'alcool β-bromoallylique; c'est le produit principal de la réaction.
Il bout à 212°-215°; densité à 17° = 1,7. (Henry.)

Éther α-allylazotique chloré $C^6H^5Cl(AzO^5.HO)$.

On traite l'α-chloroidure d'allyle par le nitrate d'argent.
C'est un liquide insoluble dans l'eau et bouillant à 140°. (Romburgh.)

Éther β-allyazotique bromé $C^6H^5Br(AzO^5,HO)$.

On fait réagir l'épidibromhydrine β sur une solution alcoolique d'azotate d'argent.
Il bout à 140°-145°; densité à 13° = 1,5. (Henry.)

Éther allylacétique chloré $C^6H^5Cl(C^4H^4O^4)$.

Le dérivé α prend naissance lorsqu'on traite par l'acétate de potassium l'épidichlorhydrine α; le dérivé β se forme dans les mêmes conditions, en employant l'épidichlorhydrine β.

On peut encore les obtenir en traitant par le chlorure d'acétyle l'alcool allylique chloré α ou β.

Le dérivé α bout à 145; le dérivé β bout à 157°-158°. (Henry.)

Éther β-allylacétique bromé $C^6H^3Br(C^4H^4O^4)$.

On le prépare à l'aide de l'épidibromhydrine et de l'acétate de potassium. Il bout à 163°-164°; densité à 12° = 1,57. (Henry.)

Ces éthers dérivent des alcools allyliques chlorés dont l'un bout (Henry) à 140°-145°, et l'autre (Martynow) à 156°-159°; et des alcools allyliques bromés qui bouillent l'un à 115°-116°, l'autre à 155° (Henry).

III. ÉTHERS DES ALCOOLS CROTYLIQUE ET ISOCROTYLIQUE

ÉTHER CROTYLIODHYDRIQUE $C^8H^6(HI)$.

On chauffe la butylglycérine $C^8H^{10}O^6$ avec de l'iode et du phosphore rouge. On obtient un liquide d'une odeur âcre, bouillant à 131°-133°, qui possède la composition de l'éther iodhydrique de l'alcool crotonylique que l'on obtient par hydrogénation de l'aldéhyde crotonylique. Ce liquide contracte avec le mercure une combinaison cristallisée fort instable. (Lieben et Zeisel.)

ÉTHER MÉTHYLISOCROTYLIQUE $C^8H^6(C^2H^4O^2)$.

ÉTHER ÉTHYLISOCROTYLIQUE $C^8H^6(C^4H^6O^2)$.

Ces deux éthers s'obtiennent en chauffant à 140°-150° l'isobutylène bromé C^8H^7Br avec les alcools méthylique ou éthylique sodés.

Le premier bout à 70°-74°, le deuxième à 92°-94°.

Chauffés avec l'acide sulfurique étendu, ils se décomposent en donnant: d'après Boutlerow, de l'acétone, des alcools méthylique ou éthylique et de l'aldéhyde isobutylique; d'après Eltekow, de l'aldéhyde isobutylique seulement.

L'éther *isocrotylchlorhydrique* $C^8H^6(HCl)$ est identique avec le butylène chloré C^8H^7Cl, l'éther *isocrotylbromhydrique* $C^8H^6(HCl)$ avec le butylène bromé C^8H^7Br. (Voir *Encyclopédie chimique, Carbures d'hydrogène*).

IV. ÉTHERS DE L'ALCOOL $C^{10}H^{10}O^2$.

(*Dérivé de l'isoprène.*)

L'isoprène $C^{10}H^8$ et son polymère $C^{20}H^{16}$ se combinent directement aux hydracides pour former un monochlorhydrate et un dichlorhydrate, un monobromhydrate et un dibromhydrate, etc. Ces corps, entièrement comparables au onochlorhydrate et au dichlorhydrate de térébenthène, peuvent aussi être envisagés comme des éthers : le premier, $C^{10}H^8(HCl)$, d'un alcool $C^{10}H^8(H^2O^2)$; le second, $C^{10}H^8(HCl)^2$, d'un alcool diatomique $C^{10}H^8(H^2O^2)^2$, analogue à la terpine (Bouchardat). Leur histoire chimique a été tracée à l'article *Carbures d'hydrogène.*

Le monochlorhydrate d'isoprène, traité par l'oxyde d'argent humide, fournit un corps répondant à la formule d'un alcool $C^{10}H^{10}O^2$ et bouillant à 120°-130°. Cet alcool chauffé avec l'anhydride acétique fournit un dérivé qui est un éther acétique $C^{10}H^8(C^4H^4O^4)$. (Bouchardat.)

V. ÉTHERS DE L'ALCOOL $C^{12}H^{12}O^2$

(*Dérivé du glycérylalcoolate de calcium.*)

Cet alcool se rencontre dans les produits de la distillation sèche du glycérylalcoolate de chaux.

La découverte de cet alcool et l'étude de ses éthers sont dus à Destrem.

ÉTHER PROPREMENT DIT $C^{12}H^{10}(C^{12}H^{12}O^2)$.

1. On fait réagir l'éther iodhydrique sur l'oxyde de mercure; on opère comme dans le cas ordinaire où l'on emploie l'oxyde d'argent.

2. On chauffe à 100°, en vase clos, pendant une heure, l'éther iodhydrique avec le dérivé sodé de l'alcool $C^{12}H^{11}NaO^2$.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, moins dense que ce liquide, et possédant une odeur de raifort. Il bout à 116°-118°.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE $C^{12}H^{10}(HCl)$.

On le prépare en faisant tomber l'alcool goutte à goutte dans du trichlorure

de phosphore refroidi; on doit employer un léger excès d'alcool. On distille et on fractionne le produit de la distillation.

Cet éther bout à 70°-71°. Il est insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle.

ÉTHER BROMHYDRIQUE $C^{12}H^{10}(HBr)$.

On chauffe au bain-marie pendant quelques heures un mélange, fait en proportions équivalentes, d'alcool, d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, et de bromure de potassium; on distille ensuite et on fractionne le produit distillé.

Il est insoluble dans l'eau. Il bout à 99°-100°; sa densité est de 1.35 à 12°. Il se colore à l'air.

ÉTHER IODHYDRIQUE $C^{12}H^{10}(HI)$.

On le prépare comme l'éther chlorhydrique, à l'aide de l'alcool et du triiodure de phosphore.

C'est un liquide incolore, qui brunit à la lumière; il est insoluble dans l'eau. Il bout à 130°-132°; sa densité à 10° est égale à 1.92.

ÉTHER SULFHYDRIQUE $(C^{12}H^{10})^2H^2S^2$.

On fait tomber goutte à goutte l'éther iodhydrique dans une solution alcoolique concentrée de monosulfure de potassium. On distille; dans le liquide distillé, on sépare l'éther formé par affusion d'eau, on le sèche et on le rectifie.

Il est plus léger que l'eau dans laquelle il est très peu soluble. Il bout à 168°-170°.

ÉTHER BENZOIQUE $(C^{12}H^{10})C^{14}H^6O^4$.

On l'obtient soit en chauffant l'éther iodhydrique avec le benzoate d'argent, soit en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur l'alcool. On distille; le produit distillé ne tarde pas à se concréter en cristaux prismatiques jaunâtres. (Destrem.)

VI. ÉTHERS DU MENTHOL

On n'a préparé qu'un petit nombre des éthers du menthol, et encore ceux qui sont connus ne jouissent-ils pas de propriétés bien nettes ni surtout de constantes physiques bien certaines.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE $C^{20}H^{18}(HCl)$.

On le prépare en chauffant pendant 24 heures, à 120°, le menthol avec

l'acide chlorhydrique concentré (Oppenheim). On peut encore faire réagir le perchlorure de phosphore sur le menthol. (Walter.)

Traité par le brome, il donne un produit cristallisé ayant pour formule $C^{20}H^{14}Br^{5}Cl$.

ÉTHER BROMHYDRIQUE $C^{20}H^{18}(HBr)$.

On traite le menthol par le tribromure de phosphore. Il forme avec le brome le composé $C^{20}H^{14}Br^{6}$.

ÉTHER IODHYDRIQUE $C^{20}H^{18}(HI)$.

On fait réagir sur le menthol (5 éq.) le triiodure de phosphore (2 éq.) et l'iode (2 éq.). On lave le produit avec une dissolution de carbonate de soude, puis on l'agite avec du mercure pour enlever les dernières traces d'iode.

Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, il ne donne que de l'acide iodhydrique, du menthène et du soufre.

Ces trois éthers ne peuvent être distillés sans décomposition. (Oppenheim.)

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{20}H^{18}(C^{4}H^{4}O^{4})$.

On l'obtient en chauffant à 150°, pendant 24 heures, en tubes scellés, le menthol avec l'acide acétique cristallisable. On lave le produit brut avec une solution de carbonate de soude et on le rectifie.

Il bout à 222°-224°. Il est dextrogyre.

ÉTHER BUTYRIQUE $C^{20}H^{18}(C^{8}H^{8}O^{4})$.

On le prépare comme le précédent, mais il faut chauffer à 200° pendant trois jours.

Il bout à 230°-240°. (Oppenheim.)

§ II

ÉTHERS DES ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-2}O^2$

I. ÉTHERS DE L'ALCOOL PROPARGYLIQUE

ETHER MÉTHYLPROPARGYLIQUE

Form. { Éq. : $C^2H^2(C^6H^4O^2)$—$C^6H^2(C^2H^4O^2)$.
At. : $CH^3.C^3H^3O$.

Syn. : *Oxyde de méthyle et de propargyle.*

Formation. — 1. Il prend naissance dans la réaction de la tribromhydrine de la glycérine sur le méthylate de potassium dissous dans l'alcool méthylique. (Liebermann.)

2. Lorsqu'on distille sur de l'hydrate de potasse solide le bibromure de l'éther méthylallylique $C^2H^2(C^6H^6O^2)Br^2$, il se forme, outre l'éther méthylallylique monobromé $C^2H^2(C^6H^4BrO^2)$, de l'éther méthylpropargylique $C^2H^2(C^6H^4O^2)$, produit par la réaction de la potasse sur l'éther méthylallylique monobromé. Aussi, pour l'avoir tout à fait pur, est-il préférable de faire bouillir au réfrigérant ascendant cet éther méthylallylique monobromé avec de la potasse alcoolique. (Henry.)

Propriétés. — Il bout à 61°-62°; sa densité à 12°,5 est de 0,83.

Il donne avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent un précipité jaune, amer, ayant pour formule $C^2H^2(C^6H^3AgO^2)$: ce composé, agité avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium, donne naissance au corps $C^2H^2(C^6H^3IO^2)$; ce dernier se solidifie à basse température en aiguilles fusibles à + 12°.

ÉTHER ÉTHYLPROPARGYLIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^4(C^6H^4O^2)$ — $C^6H^2(C^4H^6O^2)$
At. : $C^2H^5.C^3H^3O$.

Syn. : *Oxyde d'éthyle et de propargyle,* — *Éther propargylique.*

Formation. — Il prend naissance toutes les fois que l'on soumet à une ébullition

prolongée avec la potasse alcoolique la tribromhydrine $C^6H^2(HBr)^3$ (Liebermann), la trichlorhydrine $C^6H^2(HCl)^3$ (Baeyer), le bromure de propylène bromé $C^6H^5Br.Br^2$, le bromure de propylène chloré, $C^6H^5ClBr^2$, la chlorhydrodibromhydrine $C^6H^2(HCl)(HBr)^2$, le bibromure de chlorure d'allyle (Oppenheim), l'épidichlorhydrine $C^6H^2(HCl)^2$, le bibromure d'allylène $C^6H^4Br^2$. (Liebermann et Kretschmer.)

Préparation. — 1. On soumet la tribromhydrine à l'ébullition dans un appareil à reflux, pendant quatre heures, avec une solution alcoolique concentrée de potasse. On distille, et dans les premières portions qui ont passé à la distillation on verse une solution concentrée de nitrate d'argent; il se précipite un composé argentique qu'on lave à l'ammoniaque puis à l'eau, et enfin qu'on distille en présence d'acide sulfurique étendu. On sèche le produit distillé sur du chlorure de calcium fondu. (Liebermann et Kretschmer.) Comme il retient énergiquement de l'eau et de l'alcool qui influent notablement sur son point d'ébullition, on lui enlève ces deux impuretés au moyen du sodium. (Henry.) (*V.* plus bas.)

2. On chauffe au bain de sable 100 grammes d'éther allyléthylique bromé avec son poids de potasse en solution alcoolique aussi concentrée que possible. Après huit heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, la réaction est terminée. L'éther propargylique formé se sépare à l'état d'une huile légère par addition d'eau au mélange.

Les produits de la distillation qui ne donnent plus rien par affusion d'eau fournissent, par l'addition de nitrate d'argent, un peu du composé argentique

$$2[C^4H^4(C^6H^3AgO^2)] + AgO.AzO^5.$$

L'éther ainsi obtenu retient énergiquement, comme on l'a vu plus haut, de l'eau et de l'alcool. Lorsqu'on le prive de ces corps par le sodium, il ne faut pas laisser l'action de ce corps se prolonger, car il l'attaque à la longue en donnant une masse blanche qui paraît être la combinaison sodique $C^4H^4(C^6H^3NaO^2)$. (Henry.)

Propriétés. — L'éther éthylpropargylique est un liquide d'une odeur pénétrante. Il bout à 80° (Liebermann et Kretschmer) ; sa densité est de 0,83 à 7° (Henry). Il est un peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool.

Chauffé à 140° avec l'acide sulfurique étendu il se décompsse facilement en alcools éthylique et propargylique (Eltekow). Il se combine directement au brome pour former l'éther éthylallylique bibromé $C^4H^4(C^4H^4Br^2O^2)$, lequel, dissous dans l'alcool, se transforme inversement, sous l'influence de l'amalgame de sodium, en éther éthylpropargylique.

Il forme avec le sous-chlorure de cuivre ammoniacal la combinaison $C^4H^4(C^6H^3CuO^2)$, qui est jaune et amorphe.

Combinaisons argentiques. — Le chlorure d'argent ammoniacal versé dans la solution alcoolique d'éther éthylpropargylique donne un précipité blanc,

caséiforme ayant pour composition $2[C^4H^4(C^6H^3AgO^2)] + AgCl$; les lavages prolongés à l'ammoniaque lui enlèvent tout le chlorure d'argent.

Une solution concentrée d'azotate d'argent donne avec une solution alcoolique concentrée d'éther propargylique un composé cristallisé ayant pour formule $2[C^4H^4(C^6H^3AgO^2)] + AgO,AzO^5$; lavé à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque concentrée, il se dédouble et donne la combinaison $C^4H^4(C^6H^3AgO^2)$ qui est amorphe. Celle-ci se produit encore lorsqu'on emploie l'azotate d'argent ammoniacal.

La combinaison argentique mise en présence d'iode peut donner naissance à deux dérivés iodés substitués. Emploie-t-on l'iode dissous dans l'iodure de potassium en s'arrêtant dès que la coloration jaune persiste, on sépare, par la distillation, un éther propargylique monoiodé $C^4H^4((C^6H^3IO^2)$ qui est un liquide huileux, d'odeur désagréable, se prenant en cristaux à basse température. Si l'iode est dissous dans l'éther et employé en excès, on isole, après avoir enlevé par la potasse l'excédant d'iode, un liquide, qui, séché sur du chlorure de calcium fondu, présente la composition de l'éther propargylique biiodé $C^4H^4(C^6H^2I^2O^2)$.

Le brome donne dans les mêmes conditions un dérivé bibromé analogue $C^4H^4(C^6H^2Br^2O^2)$

Tous ces composés, soumis à la moindre élévation de température, perdent leur brome ou leur iode. (Henry.)

ÉTHER ISOAMYLPROPARGYLIQUE

Form. { Éq. : $C^{10}H^{10}(C^6H^4O^2)—C^6H^2(C^{10}H^{12}O^2)$.
At. : $C^5H^{11}CH^3O^5$.

Syn. : *Oxyde d'amyle et de propargyle.*

On le prépare comme l'éther méthylpropargylique.

Il bout à 140°-145° ; sa densité à 12° est égale à 0,84. (Henry.)

On a préparé encore les éthers suivants, qui sont moins connus.

ÉTHER PROPARGYLCHLORHYDRIQUE OU CHLORURE DE PROPARGYLE $C^6H^2(HCl)$.

On fait réagir le trichlorure de phosphore sur l'alcool propargylique ; l'action de l'acide chlorhydrique sur cet alcool donne un produit d'addition qui est une combinaison des deux corps à molécules égales.

Il bout à 65° ; densité à 5° = 1,0454.

(Henry.)

ÉTHER PROPARGYLBROMHYDRIQUE OU BROMURE DE PROPARGYLE $C^6H^2(HBr)$.

On l'obtient comme le précédent au moyen du tribromure de phosphore ; il est toujours accompagné du produit de sa combinaison avec l'acide bromhydrique, produit analogue à celui qui a été signalé pour l'éther chlorhydrique.

Il bout à 88°-90° ; densité à 20° = 1,53. Il se combine au brome et forme avec lui deux combinaisons $C^4H^5Br.Br^2$ et $C^4H^5Br.Br^4$.
(Henry.)

ÉTHER PROPARGYLIODHYDRIQUE OU IODURE DE PROPARGYLE $C^6H^2(HI)$.

Préparation. — 1. On le prépare au moyen de l'alcool propargylique, de l'iode et du phosphore rouge comme tous les éthers analogues.

Le produit principal de cette réaction n'est pas l'iodure de propargyle, mais un produit d'addition iodé de l'éther diallylphosphoreux : l'*éther diallylphosphoreux tétraiodé* $C^{12}H^7I^4PO^6 = (C^6H^2)^2PH^5O^6.I^4$; ce corps cristallise en aiguilles fines, douées d'une odeur pénétrante et fusibles à 48°-49°.

2. Le procédé donné récemment par Henry consiste à traiter le bromure de propargyle $C^6H^2(HBr)$ par de l'iodure de sodium dissous dans l'alcool; on chauffe légèrement à la fin de la réaction, puis on ajoute de l'eau pour séparer l'iodure de propargyle. Celui-ci est desséché sur du calcium fondu et enfin rectifié. (Henry.)

Propriétés. — C'est un liquide jaunâtre, d'odeur piquante; il est insoluble dans l'eau. Il bout sans décomposition appréciable à 115°; sa densité à 0° est de 2,0177.

Il se combine à l'iode, sous l'influence des rayons solaires, avec un grand dégagement de chaleur, et donne naissance à l'iodure de propargyle biiodé $C^6H^2(HI)I^2$: celui-ci est cristallisé en petites aiguilles incolores, fusibles à 40°-41°, solubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther chaud.
(Henry.)

ÉTHER PROPARGYLACÉTIQUE OU ACÉTATE DE PROPARGYLE $C^6H^2(C^4H^4O^4)$.

On fait réagir le chlorure d'acétyle sur l'alcool propargylique.
Il bout à 124°-125° ; densité à 12° = 1,0031.
(Henry.)

II. ÉTHERS DU DIALLYLCARBINOL

ÉTHER MÉTHYLIQUE $C^2H^2(C^{14}H^{12}O^2) = C^{14}H^{10}(C^2H^4O^2)$.

Liquide bouillant à 135°-136° sous la pression de 765mm; densité à 0° = 0,8258.

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{14}H^{12}O^2) = C^{14}H^{10}(C^4H^6O^2)$.

Il bout à 143°-144°; sa densité à 0° est de 0,8218.

Les deux éthers précédents se préparent en faisant réagir le dérivé sodé du diallylcarbinol sur l'iodure de méthyle ou d'éthyle. (Rjabinine.)

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{14}H^{10}(C^4H^4O^4)$.

On l'obtient en chauffant le diallylcarbinol avec l'anhydride acétique, en vase clos, à 160°.

Ce corps bout à 169°,5; sa densité est de 0,9167 à 0°, et de 0,8997 à 17°,5. (Kanonnikoff et Saytzeff.)

Les composés décrits par Würtz sous le nom de monochlorhydrate et monoiodhydrate de diallyle pourraient être envisagés comme les éthers chlorhydrique et iodhydrique de cet alcool. Ils ont été traités à propos du diallyle (voir *Carbures d'hydrogène*, p. 302).

III. ÉTHERS DE L'ALCOOL CAMPHOLIQUE

(*Éthers du Bornéol.*)

ÉTHER MÉTHYLCAMPHOLIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)C^{20}H^{18}O^2 — C^{20}H^{16}(C^2H^4O^2)$.
Form. { At. : $CH^3.C^{10}H^{17}O$.

Syn. : *Bornéol méthylique*.

Préparation. — On fait réagir à une température voisine de 40° l'iodure de méthyle sur le bornéol sodé, ou plus simplement sur le mélange de camphre sodé et de bornéol sodé que l'on obtient en traitant le camphre par le sodium[1]. La réaction s'accomplit comme pour les alcools de la série saturée :

$$\underbrace{C^{20}H^{17}NaO^2}_{\text{Bornéol sodé.}} + \underbrace{C^2H^2(HI)}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{(C^2H^2)C^{20}H^{18}O^2}_{\text{Éther méthyl-campholique.}} + \underbrace{NaI.}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

Le produit brut de la réaction est distillé, les portions recueillies entre 135° et 202° sont traitées de nouveau par le sodium comme on le fait pour l'éther éthylcampholique (voir *plus bas*), puis distillées de nouveau. La préparation est simplifiée lorsque l'on emploie le mélange de camphre et de bornéol sodés, par cette particularité qu'il ne se forme pas de camphre méthylé, tandis que dans la préparation de l'éther éthylcampholique, la formation de camphre éthylé complique les résultats et rend la purification du produit plus difficile.

1. Voir la note de la page suivante.

Propriétés. — C'est un liquide très mobile, d'odeur camphrée. Il bout sous la pression de 733mm à 194°,5 (corr.). Densité à 15° = 0,933. Pouvoir rotatoire dextrogyre $(\alpha_r) = 10°,7$ à 25°. L'acide azotique l'attaque rapidement avec formation de camphre ordinaire.

(Baubigny.)

ÉTHER ÉTHYLCAMPHOLIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{20}H^{18}O^2 - (C^{20}H^{16})C^4H^6O^2$.
At. : $C^2H^5.C^{10}H^{17}O$.

Syn.: *Bornéol éthylique.*

Préparation. — On fait réagir, à la température de 60°-70°, des quantités équivalentes d'iodure d'éthyle et de bornéol sodé :

$$\underbrace{C^{20}H^{17}NaO^2}_{\text{Bornéol sodé.}} + \underbrace{(C^4H^4)HI}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{(C^4H^4)C^{20}H^{18}O^2}_{\text{Éther éthylcampholique.}} + \underbrace{NaI}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

On sépare l'éther éthylcampholique par la distillation.

On peut remplacer simplement le bornéol sodé par le mélange de camphre sodé et de bornéol sodé qu'on obtient en traitant le camphre par le sodium[1]. Dans ce cas il se forme du camphre éthylé qui rend plus difficile la purification du produit, déjà fort compliquée par elle-même :

$$\underbrace{C^{20}H^{15}NaO^2}_{\text{Camphre sodé.}} + \underbrace{C^{20}H^{17}NaO^2}_{\text{Bornéol sodé.}} + \underbrace{2(C^4H^4)HI}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{C^{20}H^{15}(C^4H^5)O^2}_{\text{Camphre éthylé.}} + \underbrace{(C^4H^4)C^{20}H^{18}O^2}_{\text{Éther éthylcampholique.}} + \underbrace{2NaI}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

La réaction terminée, on ajoute de l'eau; celle-ci dissout l'iodure alcalin, et sépare le toluène qui vient surnager, entraînant en dissolution le camphre éthylé et l'éther éthylcampholique avec l'excès de camphre et de bornéol. Pour séparer tous ces corps, on est obligé de se livrer à un traitement assez compliqué. On commence par chasser le toluène par distillation en s'arrêtant à 170°. Ensuite le résidu pâteux est exprimé après refroidissement complet, et le liquide obtenu par l'expression est soumis à la distillation fractionnée entre 190° et 205°; on élimine ainsi le camphre éthylé, qui bout à 230°. Pour enlever l'excès de camphre et de bornéol qui restent dans le liquide distillé, on transforme ces deux corps en dérivés sodés : pour cela, on projette dans le

1. On dissout du camphre ordinaire dans du toluène (bouillant à 110°) et on y projette peu à peu de petits fragments de sodium. L'hydrogène déplacé par le métal se fixe sur une autre portion du camphre ; la réaction terminée, on obtient un magma de camphre sodé et de bornéol sodé qui peut servir à opérer des doubles décompositions avec les iodures alcooliques (Baubigny :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{16}O^2)}_{\text{Camphre.}} + Na^2 = \underbrace{C^{20}H^{15}NaO^2}_{\text{Camphre sodé.}} + \underbrace{C^{20}H^{17}NaO^2}_{\text{Bornéol sodé.}}$$

liquide qui les renferme de petites quantités de sodium, en distillant après chaque addition, de façon à éviter que le bornéol éthylique ne soit empâté dans le magma des dérivés sodés. On répète 8 à 10 fois ces opérations jusqu'à ce que le sodium qui attaque le camphre et le bornéol, mais non leurs dérivés éthérés, ne réagisse plus à une température inférieure à 100°-110°. On distille alors une dernière fois pour obtenir l'éther éthylcampholique complètement pur. (Baubigny.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur camphrée, distillant à 202°,5. Densité à 23° = 0,916. Pouvoir rotatoire dextrogyre (α_r) = 25° à la température de 25°. L'acide azotique l'attaque rapidement avec formation de camphre. (Baubigny.)

ÉTHER CAMPHOLIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})C^{20}H^{18}O^2$.
At. : $(C^{10}H^{17})^2O$.

Il existe à l'état naturel dans l'essence que l'on extrait des racines de *Valeriana offinalis*.

C'est un liquide bouillant à 285°-290°. Il n'est pas attaqué par la potasse fondante. (Bruylants[1].)

ÉTHER CAMPHOLCHLORHYDRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})HCl$.
At. : $C^{10}H^{17}Cl$.

Préparation. — 1. On chauffe à 100°, en tubes scellés, pendant huit à dix heures, du bornéol avec 8 ou 10 fois son poids d'acide chlorhydrique en solution saturée à froid. On exprime le magma, on le neutralise avec une solution de carbonate de soude, on l'exprime de nouveau et on le fait cristalliser dans l'alcool. (Berthelot.)

L'acide chlorhydrique n'agit pas sur le camphre dans ces conditions : aussi peut-on se servir de cette propriété pour analyser qualitativement et quantitativement des mélanges de camphre et de bornéol. (Berthelot.)

2. On fait réagir le perchlorure de phosphore sur le bornéol; l'attaque est immédiate et très vive. (Kachler.)

Propriétés. — L'éther campholchlorhydrique possède l'aspect cristallin et

1. Bruylants, *Deut. Chem. Gesell.*, t. XI, p. 456.

l'odeur du chlorhydrate de térébenthène son isomère ; comme lui, il se combine au bichlorhydrate de térébenthène en le liquéfiant. Il fond à 132°. (Kachler.) D'après Riban, il fond à 145° dans une atmosphère de gaz chlorhydrique, puis se sublime et présente alors la composition théorique ; le point de fusion donné par Kachler serait celui d'un corps partiellement dissocié par la chaleur et renfermant une certaine portion de camphène qui abaisse le point de fusion. Suivant son mode de préparation, il est doué ou non de pouvoir rotatoire, la chaleur et les acides énergiques détruisant cette propriété. Il est très soluble dans l'alcool, plus encore dans l'éther.

Chauffé à 100°, en vase clos, pendant plusieurs jours, avec 50 fois son poids d'eau, il se décompose totalement en acide chlorhydrique et en bornéo-camphène $C^{20}H^{16}$, accompagné d'une petite quantité de bornéol. (Riban.)

Distillé sur de la chaux vive, il fournit du bornéène liquide $C^{20}H^{16}$ et un peu de camphène. (Cachler.)

Traité en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, il donne du camphène; ce corps prend aussi naissance en même temps que l'hydrocamphène $C^{20}H^{18}$ quand on fait réagir le sodium sur une solution bouillante d'éther campholchlorhydrique dans le benzol. (Kachler et Spitzer.)

ÉTHER CAMPHOLBROMHYDRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})HBr$.
At. : $C^{10}H^{17}.Br$.

On le prépare, comme l'éther campholchlorhydrique, avec le bornéol et l'acide bromhydrique. (Kachler.)

Il fond à 74°-75°. Ses autres propriétés sont analogues à celles de l'éther campholchlorhydrique.

ACIDE CAMPHOLCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})C^2H^2O^6$.
At. : $C^{10}H^{17}.CHO^3$.

Syn. : *Acide bornéolcarbonique.*

On ne le connaît qu'à l'état de sel de sodium $(C^{20}H^{16})C^2HNaO^6$.

Préparation du sel de sodium. — Le campholcarbonate ou bornéolcarbonate de sodium sert d'intermédiaire pour la préparation du bornéol pur. Pour l'obtenir, on fait passer un courant d'acide carbonique sec dans le mélange de camphre et de bornéol sodés dissous dans le toluène, mélange obtenu, comme on l'a vu plus haut, par l'action du sodium sur le camphre. Il se forme un camphocarbonate ou camphorocarbonate de sodium et un campholcarbonate

ou bornèolcarbonate de sodium, par fixation directe d'acide carbonique sur le camphre et sur le bornéol sodés.

Après avoir sursaturé la solution par l'acide carbonique, on l'étend de son volume d'eau ; on agite vivement, puis, après séparation du toluène, on décante la solution aqueuse qui renferme le mélange de campholcarbonate et de camphocarbonate alcalins et on l'acidule par l'acide acétique : le campholcarbonate de sodium, qui est très instable, se décompose suivant l'équation

$$(C^{20}H^{16})C^2HNaO^6 + C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^4H^3NaO^4 + C^{20}H^{18}O^2,$$

tandis que le camphocarbonate de sodium, beaucoup plus stable, reste dans les eaux mères d'où on peut le précipiter en les acidulant légèrement par l'acide chlorhydrique. (Baubigny.)

Pour isoler le bornèolcarbonate de sodium, on dissout 5 grammes de bornèol dans 20 grammes de toluène, on fait dissoudre dans ce liquide, par petits fragments, 1 gramme de sodium, et, dans cette solution portée à 130°, on fait passer un courant d'acide carbonique ; le sel se sépare par refroidissement. (Cachler et Spitzer.)

Propriétés. — C'est un sel cristallin, très soluble dans l'eau ; cette solution se décompose spontanément au bout de très peu de temps en acide carbonique et bornéol ; additionnée d'un acide, même faible, la décomposition est immédiate. On ne peut pas extraire l'acide de ce sel.

ÉTHER CAMPHOLCARBONIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})^2C^2H^2O^6$.
{ At. : $C^{10}H^{17}.CO^3$.

Préparation. — Haller l'a rencontré dans les résidus de la préparation du bornéol cyané. Après avoir fait passer un courant de cyanogène dans une solution de bornéol sodé faite dans le toluène, chassé le toluène par distillation, et épuisé la masse visqueuse par de l'eau bouillante qui dissout le bornéol cyané, on obtient un résidu qu'on traite par l'alcool bouillant ; celui-ci laisse déposer par refroidissement l'éther carbonique du bornéol que l'on purifie par une deuxième cristallisation semblable.

Propriétés. — Il cristallise en paillettes blanches, très-légères, ayant la forme de tables hexagonales, solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, la benzine, l'éther, l'acide acétique cristallisable. Il fond à 215° et se sublime sans décomposition. Son pouvoir rotatoire varie avec celui du bornéol qui a servi à le préparer. Par ébullition avec la potasse alcoolique il se dédouble en acide carbonique et bornéol. Chauffé à 100° avec l'acide azotique étendu, il s'oxyde avec formation de camphre ordinaire. (Haller.)

ÉTHER CAMPHOLFORMIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})C^2H^2O^4$.
At. : $C^{10}H^{17}.CHO^2$.

On le rencontre à l'état naturel dans l'essence de valériane. Il est liquide et bout à 225°-230°. (Bruylants.)

ÉTHER CAMPHOLACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})C^4H^4O^4$.
At. : $C^{10}H^{17}.C^2H^3O^2$.

Préparation. — 1. On fait réagir l'éther campholchlorhydrique sur l'acétate d'argent à la température de 70°. (Kachler et Spitzer.)

2. Sur le mélange de camphre et de bornéol sodés résultant de l'action du sodium sur le camphre (voir plus haut), on verse peu à peu de l'acide acétique anhydre ; la réaction est très énergique ; on la régularise en refroidissant le vase où elle s'opère, et quand elle est calmée, on l'achève en chauffant quelques instants à 100°. On traite la masse pâteuse par l'eau qui dissout l'acétate de sodium et on distille le liquide qui se sépare en recueillant ce qui passe à 215°-230° ; cette portion est soumise à de nouveaux fractionnements pour enlever le camphre (il ne se forme pas de camphre acétique) et le bornéol, car on ne peut recourir dans ce cas à l'action du sodium. (Baubigny.)

3. On chauffe, en vase clos, à 150° pendant huit à dix heures, 3 parties de bornéol et 2 parties d'acide acétique anhydre. Le contenu des tubes est précipité par l'eau, l'éther acétique séparé est lavé à l'eau, desséché sur du chlorure de calcium fondu et rectifié. (De Montgolfier.)

Propriétés. — C'est un liquide insoluble dans l'eau, mais qui finit au bout d'un temps assez considérable par se prendre en une masse de cristaux ; ceux-ci fondent à + 24°. (Montgolfier.) Ce corps bout à 221° (Kachler et Spitzer), à 226° corr., (Baubigny), à 227° (Montgolfier). Chauffé à 125°-130° avec la chaux sodée, il régénère le bornéol et l'acide acétique. Son pouvoir rotatoire varie dans des limites très étendues avec le bornéol qui a servi à le préparer. Il paraît même se former, suivant les conditions de préparation, des isomères optiquement différents. (Montgolfier.)

ÉTHER CAMPHOLISOVALÉRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})C^{10}H^{10}O^{4}$.
At. : $C^{10}H^{17}.C^{5}H^{9}O^{2}$.

Il existe à l'état naturel dans l'essence de valériane. (Bruylants.)
C'est un liquide bouillant à 255°-260°.

ÉTHER CAMPHOLSTÉARIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})C^{36}H^{36}O^{4}$.
At. : $C^{10}H^{17}.C^{18}H^{35}O^{2}$.

Préparation. — On chauffe l'acide stéarique et le camphol pendant huit ou dix heures, en tubes scellés, à 200°. Le contenu des tubes est traité par un peu de chaux éteinte et d'éther (il faut opérer avec célérité); la solution éthérée est évaporée au bain-marie, et le résidu exposé pendant plusieurs jours dans une étuve chauffée à 150° jusqu'à disparition complète d'odeur, de façon à volatiliser tout le bornéol en excès. (Berthelot.)

Propriétés. — C'est un liquide qui finit par se prendre, au bout d'un temps plus ou moins long, en une masse cristalline peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther. Il est très peu stable.

ÉTHER CAMPHOLBENZOIQUE

Form. { Éq. : $(C^{20}H^{16})C^{14}H^{6}O^{4}$.
At. : $C^{10}H^{17}.C^{7}H^{5}O^{2}$.

Préparation. — On chauffe l'acide benzoïque avec le camphol en tubes scellés, pendant huit ou dix heures, à 300°. Le contenu des tubes est broyé avec une solution de carbonate de potasse, de façon qu'il ne rougisse plus la teinture alcoolique de tournesol, et ensuite épuisé avec de l'éther. La solution éthérée est décolorée au moyen du noir animal, filtrée et privée par évaporation de l'excès de bornéol, comme on l'a fait pour l'éther campholstéarique. (Berthelot.)

Propriétés. — C'est un liquide huileux sans propriétés bien nettes; il est peu stable.

III

ÉTHERS DES ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-4}O^2$

Cette série ne renferme aucun alcool connu.

---

§ IV

ÉTHERS DES ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-6}O^2$

I. ÉTHERS DE L'ALCOOL BENZYLIQUE

ÉTHER MÉTHYLBENZYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^2H^2)C^{14}H^8O^2 - (C^{14}H^4)C^2H^4O^2$.
{ At. : $CH^3.C^7H^7.O$.

Syn. : *Oxyde de méthyle et de benzyle.*

Préparation. — 1. On chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux de l'éther benzylchlorhydrique avec une solution de potasse dans l'alcool méthylique. On sépare le dépôt de chlorure de potassium, on chasse l'excès d'alcool par distillation, et on précipite par addition d'eau l'éther mixte qu'on rectifie. (Sintenis.)

2. On chauffe pendant cinq à six heures, à 100°, en tubes scellés, du bromure de benzyle avec du sulfure de méthyle en présence d'alcool méthylique; celui-ci ne joue pas seulement le rôle de dissolvant, il entre en réaction. Après refroidissement on sépare les cristaux de bromure de triméthylsulfine qui se séparent et on soumet le liquide à plusieurs rectifications. (Cahours.) La réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\underbrace{(C^{14}H^6)HBr}_{\text{Éther benzylbromhydrique.}} + \underbrace{(C^2H^2)^2H^2S^2}_{\text{Éther méthylsulfhydrique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Alcool méthylique.}} = \underbrace{(C^2H^3)^3S^2.Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{(C^2H^2)C^{14}H^8O^2}_{\text{Éther méthylbenzylique.}} + \underbrace{H^2O^2}_{\text{Eau.}}$$

Propriétés. — Il bout à 167°-168° ; sa densité à 19°-5 est de 0,938-0,987. (Cahours.)

Lorsqu'on le traite par le chlore, il fournit à froid de l'aldéhyde benzylique, du chlorure de méthyle et de l'acide chlorhydrique, à chaud du chlorure de benzoïle et du chlorure de méthyle, mais dans aucun cas de produits de substitution chlorés. (Sintenis.)

ÉTHER ÉTHYLBENZYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)C^{14}H^8O^2$
{ At. : $C^2H^5.C^7H^7.O$.

Syn. : *Oxyde de benzyle et d'éthyle.*

Préparation. — On l'obtient en faisant réagir l'éther benzylchlorhydrique sur la potasse dissoute dans l'alcool éthylique absolu ; on opère comme pour le précédent. (Cannizaro.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, très mobile, plus léger que l'eau : il bout sans décomposition à 185°. (Cannizaro).

Traité par le chlore à froid, il fournit de l'acide chlorhydrique, de l'aldéhyde benzylique et du chlorure d'éthyle ; à chaud il donne du chlorure d'éthyle et du chlorure de benzoïle ; lorsqu'on opère à froid en présence d'iode, c'est de l'iodure d'étyle et de l'aldéhyde benzylique monochloré qui prennent naissance. (Sintenis). Le brome employé à froid produit une réaction encore plus compliquée, il se forme de l'acide bromhydrique, du bromure d'éthyle, de l'aldéhyde benzylique, du bromure de benzoïle et de l'éther benzylbromhydrique. (Paterno.) On n'a pas encore pu préparer directement de dérivés chlorés ou bromés de substitution.

ÉTHER BENZYLIQUE

Form. { Éq. : $(C^{14}H^6)C^{14}H^8O^2$.
{ At. : $(C^7H^7)^2O$.

Syn. : *Oxyde de benzyle, — Éther benzylbenzylique.*

Préparation. — On fait une pâte avec de l'alcool benzylique et de l'anhydride borique fondu et pulvérisé ; on chauffe ce mélange pendant plusieurs heures en tubes scellés, à 120°-125° ; on traite le produit brut par une solution chaude de carbonate de potasse jusqu'à ce que tout l'excès d'acide borique soit dissous, et l'on obtient ainsi une huile verdâtre qui vient surnager la liqueur ; on la rectifie à 300°-315°. (Cannizaro.)

Propriétés. — C'est un liquide huileux, bouillant à 300°-315°, et qui, chauffé en tubes scellés au-dessus de 315°, se décompose en aldéhyde benzylique et en divers carbures de la série benzénique.

ÉTHER BENZYLCHLORHYDRIQUE

(Voir *Toluène monochloré*, Encyclopédie chimique, Carbures d'hydrogène, p. 390.)

ÉTHER BENZYLBROMHYDRIQUE

(Voir *Toluène monobromé*, Encyclopédie chimique, Carbures d'hydrogène, p. 400.)

ÉTHER BENZYLIODHYDRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{6})HI$.
At. : $C^{7}H^{7}.I$.

Syn. : *Iodure de benzyle.*

Préparation. — On laisse en contact pendant trois semaines de l'éther benzylchlorhydrique avec de l'acide iodhydrique en solution concentrée. Il se forme ainsi des cristaux incolores possédant la composition d'un éther benzyliodhydrique. Ils sont solubles dans le sulfure de carbone, l'éther, l'alcool chaud; leur densité à 26° (rapportée à celle de l'eau à 25°) est de 1,7335; ils fondent à 24°,1, mais une température plus élevée les décompose. (Lieben.)

Dérivés nitrés. — Le chlorure de benzyle orthonitré soumis à l'ébullition avec de l'alcool et de l'iodure de potassium se transforme en *éther benzyliodhydrique orthonitré* $C^{14}H^{5}[AzO^{4}](HI)$, cristallisé en lamelles rhombiques fusibles à 75°. Le chlorure de benzyle paranitré donne naissance de la même manière à l'*éther benzyliodhydrique paranitré* qui cristallise en aiguilles quadratiques fusibles à 127°. Ces deux composés excitent fortement le larmoiement. (Kumpf.)

ÉTHER BENZYLSULFHYDRIQUE ACIDE

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{6})H^{2}S^{2}$.
At. : $C^{7}H^{7}.HS$.

Syn. : *Mercaptan benzylique.*

Préparation. — On fait réagir le sulfhydrate de potassium dissous dans

l'alcool sur le toluène monochloré ou éther benzylchlorhydrique : on l'isole et on le purifie comme tous les corps analogues. (Maercker.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, très réfringent, il possède une odeur très désagréable et ses vapeurs irritent vivement les yeux.

Il bout sans décomposition à 194°-195° ; sa densité à 20° est de 1,058.

Il s'oxyde lentement à l'air et se transforme en bisulfure de benzyle; cette transformation est très rapide quand on l'additionne préalablement d'ammoniaque. L'acide azotique l'attaque énergiquement en détruisant sa molécule et en donnant naissance à de l'acide sulfurique, de l'acide benzoïque et de l'aldéhyde benzylique.

Il s'unit directement à l'oxyde de mercure pour former le benzylmercaptide de mercure $(C^{14}H^6)HHgS^2$, corps soluble dans l'alcool bouillant d'où il se dépose en longues aiguilles soyeuses. Dissous dans l'alcool et mélangé avec des solutions alcooliques bouillantes de chlorure mercurique ou d'acétate de plomb, il donne les composés $(C^{14}H^6)HHgS^2.HgCl$ et $(C^{14}H^6)HPbS^2$ qui se déposent par refroidissement. (Maercker.)

ÉTHER BENZYLSULFHYDRIQUE NEUTRE

Form. { Éq. : $(C^{14}H^6)^2H^2S^2$.
At. : $(C^7H^7)^2S$.

Syn. : *Sulfure de benzyle.*

Préparation. — On fait réagir le monosulfure de potassium sur l'éther benzylchlorhydrique; le mélange des solutions alcooliques de ces corps s'échauffe jusqu'à l'ébullition; l'eau en sépare l'éther sulfhydrique à l'état oléagineux ; il se concrète par refroidissement.

On le fait recristalliser dans l'alcool chaud. (Maercker.)

Proprétés. — Il constitue de longues aiguilles blanches, fusibles à 49°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau. Soumis à la distillation, il se décompose en un grand nombre de produits qui sont : l'hydrogène sulfuré, le toluène, le mercaptan benzylique, le toluylène $C^{14}H^6$, le sulfure de tolallyle $C^{28}H^{10}S^2$, le stilbène $C^{28}H^{12}$ et le sulfure de stilbène $C^{28}H^{12}S^2$. (Märcker—Forst.)

L'acide azotique ordinaire ($D = 1,30$) donne naissance, quand on refroidit le mélange des deux corps, à de l'oxysulfure de benzyle $(C^{14}H^6)^2H^2S^2O^2$: corps un peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallisé en écailles fusibles à 130°-133° ; chauffé avec l'acide azotique, il fournit, de même que le sulfure de benzyle, de l'acide sulfurique et de l'acide benzoïque mélangé d'un peu d'acide nitrobenzoïque. (Maercker.) Oxydé par le permanganate de potasse en présence d'acide acétique, il donne la benzylsulfone $(C^{14}H^6)^2H^2S^2O^4$: aiguilles flexibles, fusibles à 150°, très solubles dans l'alcool

bouillant, le benzol, l'acide acétique; une oxydation plus profonde le transforme en acides benzoïque et sulfurique. (Otto et Lüders.)

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 100°, en tubes scellés, 2 parties d'iodure de méthyle avec 3 parties de sulfure de benzyle, il se forme simultanément de l'iodure de triméthylsulfine, de l'iodure de diméthylbenzylsulfine et de l'iodure de benzyle. (Cahours.) Ces réactions peuvent s'exprimer ainsi :

$$\underbrace{2(C^{14}H^6)^2H^2S^2}_{\text{Éther benzylsulfhydrique.}} + \underbrace{5(C^2H^2)HI}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{(C^2H^3)^3S^2.I}_{\text{Iodure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{(C^2H^3)^2(C^{14}H^7)S^2.I}_{\text{Iodure de diméthylbenzylsulfine.}} + \underbrace{3(C^{14}H^6)HI.}_{\text{Iodure de benzyle.}}$$

En remplaçant l'iodure de méthyle par celui d'éthyle, on obtient une réaction analogue : il y a formation d'iodure de diéthylbenzylsulfine $(C^4H^5)^2(C^{14}H^7)S^2.I$. (Schöller[1].)

Les chlorures de diméthylbenzylsulfine et de diéthylbenzylsulfine forment des chloroplatinates cristallisés qui ont respectivement pour formules :

$$(C^2H^3)^2(C^{14}H^7)S^2.Cl.PtCl^2 \text{ et } (C^4H^5)^2(C^{14}H^7)S^2.Cl.PtCl^2.$$

ETHER ÉTHYLBENZYLSULFHYDRIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } (C^{14}H^6)(C^4H^4)H^2S^2. \\ \text{At. : } C^7H^7.C^2H^5.S. \end{cases}$

Syn. : *Sulfure d'éthyle et de benzyle.*

Préparation. — On fait réagir le sodium sur le mercaptan benzylique : il se forme un dérivé sodé, qui, traité par l'iodure d'éthyle, donne l'éther éthylbenzylsulfhydrique. C'est un liquide bouillant à 214°-216°. (Maercker.)

ÉTHER MÉTHYLBENZYLSULFHYDRIQUE.

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } (C^{14}H^6)(C^2H^2)H^2S^2. \\ \text{At. : } C^7H^7.CH^3.S. \end{cases}$

Syn. : *Sulfure de méthyle et de benzyle.*

Préparation. — Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 100°, de l'éther benzylbromhydrique et du sulfure de méthyle en présence d'alcool méthylique, il se forme de l'iodure de triméthylsulfine qui cristallise par refroidissement et un liquide qui, par des distillations fractionnées, peut être séparé en éther méthylbenzylique (168°-170°) et en éther méthylbenzylsulfhydrique (200°)

1. Schöller, *D. Chem. Gesell.*, t. VII, p. 1276.

(voir plus haut, *Éther méthylbenzylique*). Ces réactions peuvent se représenter par l'équation :

$$2(C^{14}H^{6})HBr + 3(C^{2}H^{2})^{2}H^{2}S^{2} + C^{2}H^{4}O^{2} = 2(C^{2}H^{2})^{3}S^{2}.Br + (C^{14}H^{6})C^{2}H^{4}O^{2} + (C^{14}H^{6})(C^{2}H^{2})H^{2}S^{2}.$$

L'éther méthylbenzylsulfhydrique bout à 200°. (Cahours.)

ACIDE BENZYLSULFUREUX ISOMÉRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{6})S^{2}H^{2}O^{6}$.
At. : $C^{7}H^{7}.SHO^{3}$.

Syn. : *Acide benzylsulfonique, — Sulfite acide de benzyle.*

Préparation. — 1. On prépare le sel de potassium en faisant bouillir de l'éther benzylchlorhydrique avec une solution concentrée de sulfite de potassium; le magma cristallin qui se forme par le refroidissement est traité par l'eau froide pour séparer le chlorure de potassium. Le sel de potasse est transformé en sel de plomb par double décomposition; celui-ci à son tour est décomposé par l'hydrogène sulfuré; sa solution est filtrée et évaporée. (Böhler.)

2. On traite le bisulfure de benzyle par l'acide azotique; il se forme beaucoup d'aldéhyde benzylique et d'acide benzoïque; après avoir distillé ceux-ci dans un courant de vapeur d'eau, on neutralise le résidu par du carbonate de potasse et on évapore à siccité; le produit de l'évaporation est repris par l'alcool qui ne dissout que le benzylsulfite de potassium; celui-ci est traité comme on l'a vu plus haut. (Barbaglia.)

Propriétés. — L'acide libre se dépose par évaporation de sa solution aqueuse sous forme de cristaux déliquescents, très-solubles dans l'eau et l'alcool. Fondu avec la potasse, il donne de l'hydrogène et de l'acide benzoïque. (Vogt et Henninger.)

Sels. — On prépare ses autres sels comme celui de potassium; ils sont bien définis et cristallisés. Voici les principaux : $(C^{14}H^{6})S^{2}HKO^{6} + H^{2}O^{2}$, prismes orthorhombiques qui perdent leur eau de cristallisation à 100°-150° — $(C^{14}H^{6})S^{2}HBaO^{6} + H^{2}O^{2}$ — $(C^{14}H^{6})S^{2}HCaO^{6} + H^{2}O^{2}$ — $(C^{14}H^{6})S^{2}HAgO^{6}$ — $(C^{14}H^{6})S^{2}HPbO^{6}$. — Ces sels cristallisent en lamelles brillantes, incolores; le sel de plomb dissout l'oxyde de plomb et forme un sel basique $(C^{14}H^{6})S^{2}HPbO^{6} + PbO + H^{2}O^{2}$. (Böhler.)

Acide chlorobenzylsulfureux $(C^{14}H^{5}Cl)S^{2}H^{2}O^{6}$.

De même que le dérivé précédent, on ne le connaît qu'à l'état de sel. On fait bouillir du chlorure de benzyle chloré, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, avec une solution aqueuse concentrée de sulfite de potassium; au

bout de peu de temps le chlorure de benzyle chloré a disparu et la solution évaporée laisse un résidu salin qu'on épuise par l'alcool pour avoir le chlorobenzylsulfite de potassium. Celui-ci a pour formule $(C^{14}H^{5}Cl)S^{2}HKO^{6} + H^{2}O^{2}$.

Le sel de baryum $(C^{14}H^{5}Cl)S^{2}HBaO^{6} + HO$ s'obtient au moyen du sel de potassium par double décomposition. Ces sels sont solubles dans l'alcool, ils cristallisent en aiguilles aplaties groupées en faisceaux; entre 100° et 160° ils perdent leur eau de cristallisation; à température plus élevée ils se décomposent. (Böhler — Vogt et Henninger.)

D'après Vogt et Henninger, ces sels, bien que présentant les caractères de corps uniques, constituent néanmoins des mélanges d'isomères dérivés des deux toluènes chlorés. En effet, par fusion avec la potasse ils ont obtenu les acides salicylique et paraoxybenzoïque.

Chlorure benzylsulfureux $C^{14}H^{7}ClS^{2}O^{4}$.

Il se forme dans la réaction du perchlorure de phosphore sur le benzylsulfite de potassium; on l'isole par l'éther qui, en s'évaporant, l'abandonne sous forme de prismes fusibles à 92°. Il est très soluble dans l'éther et dans le benzol chaud. (Pechmann[1].)

Acide nitrobenzylsulfureux $(C^{14}H^{5}[AzO^{4}])S^{2}H^{2}O^{6}$.

On l'obtient à l'état de sel de baryum ou de plomb en faisant bouillir les benzylsulfites de ces métaux avec de l'acide nitrique : ils ont respectivement pour formules $(C^{14}H^{5}[AzO^{4}])S^{2}HBaO^{6} + 2HO$ et $(C^{14}H^{5}[AzO^{4}])S^{2}HPbO^{6} + 3HO$. (Böhler.)

ÉTHER BENZYLACÉTIQUE

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{6})C^{4}H^{4}O^{4}$.
{ At. : $C^{7}H^{7}.C^{2}H^{3}O^{2}$.

Syn. : *Acétate de benzyle.*

Préparation. — On distille ensemble soit l'alcool benzylique et l'acide acétique cristallisable additionné d'acide sulfurique, soit l'éther benzylchlorhydrique et l'acétate de potassium dissous dans l'alcool. Le produit distillé est lavé à l'eau et rectifié. (Cannizaro.)

Propriétés. — Il bout à 206°; sa densité est de 1,057 à 16°,5.

Le sodium agit sur lui très lentement à froid, mais avec énergie à 100°-120°; il se dégage de l'hydrogène. Le produit brut de la réaction (on emploie 12 gr. de sodium pour 300 gr. d'éther benzylacétique) est versé dans l'eau : il se sépare une couche oléagineuse qu'on distille pour enlever l'éther non attaqué; le résidu qui ne bout qu'au-dessus de 300° est le β-*phénylpropionate de benzyle*

1. Pechmann, *Deut. Chem. Gesell.*, t. VI, p. 534.

ou *hydrocinnamate de benzyle* (hydrocinnaméine) $(C^{14}H^{6})C^{18}H^{10}O^{4}$; quant à la solution aqueuse, elle renferme de l'acétate et de l'hydrocinnamate de sodium. La réaction peut se représenter par l'équation :

$$4[(C^{14}H^{6})C^{4}H^{4}O^{4}] + Na^{2} = 2\,C^{4}H^{3}NaO^{4} + 2[(C^{14}H^{6})C^{18}H^{10}O^{4}] + H^{2}.$$

(Conrad et Hodgkinson.)

ÉTHER BENZYLPROPIONIQUE.

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{6})C^{6}H^{6}O^{4}$.
At. : $C^{7}H^{7}.C^{3}H^{5}O^{2}$.

Syn. : *Propionate de benzyle.*

Préparation. — On chauffe au bain-marie du propionate de potassium avec une solution alcoolique d'éther benzylchlorhydrique ; on purifie comme on l'a fait pour l'éther benzylacétique. (Conrad et Hodgkinson.)

Propriétés. — Il bout à 219°-220°; sa densité à 16°,5 (rapportée à l'eau à 17°,5) est de 1,036.

Traité par le sodium à 130°, ainsi qu'on l'a fait pour l'éther benzylacétique, il donne naissance au benzylpropionate ou phénylbutyrate de benzyle $(C^{14}H^{6})C^{20}H^{12}O^{4}$, liquide bouillant à 320°-325°; il se forme en même temps du toluène, de l'acide propionique et un homologue de l'acide cinnamique, l'acide phénylcrotonique $C^{20}H^{10}O^{4}$, identique avec celui décrit par Perkin. (Conrad et Hodgkinson.)

ÉTHER BENZYLBUTYRIQUE

Form. { Éq. : $(C^{14}H^{6})C^{8}H^{8}O^{4}$.
At. : $C^{7}H^{7}.C^{4}H^{7}O^{2}$.

Syn. : *Butyrate de benzyle.*

Préparation. — L'éther benzylbutyrique dérivé de l'acide butyrique normal, ainsi que l'éther dérivé de l'acide isobutyrique, se préparent comme l'éther benzylpropionique. (Conrad et Hodgkinson.)

Propriétés. — L'*éther benzylbutyrique normal* bout à 235° et possède à 16°,5 une densité égale à 1,016 (par rapport à l'eau à 17°,5). Traité par le sodium dans les mêmes conditions que les éthers benzylacétique et benzylpropionique, il fournit le phénylvalérianate de benzyle $(C^{14}H^{6})C^{22}H^{14}O^{4}$, qui, par saponification, donne l'acide phénylvalérianique fusible à 78°. (Conrad et Hodgkinson.)

L'*éther benzylisobutyrique* bout à 228°; sa densité est de 1,016 à 18°. (Hodgkinson.)

ÉTHER BENZYLBENZOIQUE

Form. : { Éq. : $(C^{14}H^{6})C^{14}H^{6}O^{4}$.
At. : $C^{7}H^{7}.C^{7}H^{5}O^{2}$.

Syn. : *Benzoate de benzyle.*

Préparation. — On fait réagir le chlorure de benzoïle sur l'alcool benzylique. (Cannizaro.)

On en rencontre à l'état naturel dans le baume du Pérou. (Kraut.)

Propriétés. — Ses propriétés sont fort peu connues, car, d'après Cannizaro, il serait cristallisé en écailles fusibles à 20° et distillerait à 345°; d'après Kraut, ce serait un liquide bouillant à 303°-304° et dont la densité serait de 1,114 à 18°,5.

ÉTHER BENZYLCINNAMIQUE

Form. : { Éq. : $(C^{14}H^{6})C^{18}H^{8}O^{4}$.
At. : $C^{7}H^{7}.C^{9}H^{7}O^{2}$.

Syn. : *Cinnamate de benzyle,* — *Cinnaméine.*

Historique. — Ce corps a été découvert par Fremy et étudié ensuite par E. Kopp, Kraut, Scharling, Grimaux, Kachler.

Fremy retira du baume du Pérou une substance huileuse qui, soumise à l'action du froid, laissa déposer un corps solide bien cristallisé; il nomma la première des substances *cinnaméine* et la seconde *métacinnaméine.* En saponifiant la cinnaméine par la potasse, il obtint de l'acide cinnamique et une substance à laquelle il assigna la formule $C^{18}H^{10}O^{2}$ et donna le nom de *péruvine;* de plus, en étudiant quelques réactions de la cinnaméine, il remarqua qu'elle donnait sous l'influence des oxydants de l'aldéhyde benzylique, et sous l'influence du chlore du chlorure de benzoïle; quant à la métacinnaméine, il la regardait simplement comme un isomère. Ensuite E. Kopp identifia la cinnaméine avec la styracine et la péruvine avec l'alcool cinnamylique. Plantamour, à la suite d'expériences défectueuses, en fit une combinaison d'acide cinnamique et d'éther éthylcinnamique.

C'est Scharling qui en reconnut la véritable nature. Il confirma les résultats obtenus par Fremy relativement à la saponification de la cinnaméine par la potasse, refit l'analyse de la péruvine, de ses produits d'oxydation : aldéhyde benzylique et acide benzoïque, et de ses produits de chloruration; il fut conduit par là à la considérer comme identique avec l'alcool benzylique qui venait

d'être découvert par Cannizzaro, attribuant l'abaissement de son point d'ébullition (180°) à la présence d'un peu de toluène qui aurait été produit par une réaction secondaire due à la potasse. Il crut reconnaître aussi dans le baume du Pérou la présence de la styracine, et Kraut, dans un travail de rectification, confirmant ce dernier fait, identifia la métacinnaméine de Fremy avec la styracine.

Enfin Grimaux, pour contrôler ces résultats, prépara synthétiquement du cinnamate de benzyle et reconnut d'une part que la cinnaméine était l'éther benzylcinnamique plus ou moins pur, et d'autre part que la métacinnaméine de Fremy se rapprochait beaucoup plus du véritable éther benzylcinnamique que de la styracine. Ces contradictions n'ont rien qui doive surprendre, car les diverses variétés de baume du Pérou que fournit le commerce diffèrent beaucoup dans leur composition ; ainsi Kachler en a rencontré une variété qui ne renfermait que du cinnamate de benzyle et une résine.

Nous décrirons, outre la préparation et les propriétés de l'éther benzylcinnamique, celles de la cinnaméine, parce que celle-ci peut servir avantageusement à la préparation de l'alcool benzylique.

Préparation de l'éther benzylcinnamique. — On fait bouillir au réfrigérant ascendant du chlorure de benzyle et du cinnamate de potassium sec en présence d'alcool ordinaire; quand le dépôt de chlorure alcalin n'augmente plus, on incline le réfrigérant en sens contraire et on chasse l'alcool par distillation. On ajoute de l'eau au résidu et on lave la matière pâteuse qui se sépare au moyen d'une solution de carbonate de soude destinée à enlever l'acide cinnamique libre ; on épuise alors cette matière avec de l'éther, on déshydrate la solution éthérée sur du chlorure de calcium fondu et on chasse l'éther par distillation. Le résidu huileux est distillé dans le vide ; ce qui passe à 225°-235° est recueilli et refroidi dans la glace fondante : au bout d'un temps plus ou moins long, le liquide se concrète en partie ; on exprime les cristaux et on les redissout dans l'alcool froid. Celui-ci, par évaporation lente, abandonne l'éther benzylcinnamique cristallisé en petits prismes courts, brillants, fusibles à 39° et restant très longtemps en surfusion, même lorsqu'on les maintient à 0° ; cet éther ne distille sans altération que dans le vide, à une température de 225°-235°. (Grimaux.)

Préparation de la cinnaméine. — On fait bouillir à plusieurs reprises le baume du Pérou avec une solution de carbonate de soude pour enlever l'acide cinnamique libre ; il se sépare dans cette opération deux matières résineuses : l'une, solide, tombe au fond du vase, l'autre, liquide, vient surnager en entraînant la cinnaméine.

On sépare ce liquide huileux, on le distille à 160°-170°, dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à la même température ; la cinnaméine est entraînée dans ces conditions, on la sépare de l'eau qui l'accompagne et on la déshydrate sur du chlorure de calcium fondu. (Fremy.)

C'est un liquide oléagineux, distillant à 340°-350°, qui, conservé sous une couche d'eau, abandonne à la longue des cristaux fusibles à 12°-14°. La cinna-

méine, traitée par le chlore, donne du chlorure de benzoïle ; par l'acide azotique, de l'hydrure de benzoïle (Fremy); par la potasse étendue, du cinnamate de potasse et de l'alcool benzylique. (Scharling.) Fondue avec la potasse, ou soumise à une ébullition prolongée avec de la lessive de potasse concentrée, elle donne naissance à du cinnamate de potasse et à du benzoate de potasse provenant de l'oxydation de l'alcool benzylique en même temps qu'à du toluène et à de l'hydrogène (Fremy) :

$$2[(C^{14}H^6)C^{18}H^8O^4] + 3KHO^2 = 2C^{18}H^7KO^4 + C^{14}H^5KO^4 + C^{14}H^8 + H^2O^2 + H^2.$$

Cette réaction a fait confondre à Plantamour le toluène inflammable avec l'alcool et l'acide benzoïque avec l'acide cinnamique, lui a fait prendre pour un corps particulier l'acide carbobenzoïque qui n'est autre que l'acide benzoïque amorphe de E. Kopp, et l'a conduit à considérer la cinnaméine comme une combinaison d'acide cinnamique et d'éther éthylcinnamique.

La cinnaméine du baume du Pérou peut servir avantageusement comme matière première pour la préparation de l'alcool benzylique : ainsi 100 p. de baume ont fourni à Kachler[1] 20 p. d'alcool et 46 p. d'acide cinnamique.

ÉTHER BENZYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^{14}H^6(C^2HAzS^2)$.
 { At. : $C^7H^7.CAzS$.

Préparation. — On fait bouillir le chlorure de benzyle avec une solution alcoolique concentrée de sulfocyanate de potassium. On distille l'alcool; on purifie le résidu par des lavages à l'eau et des cristallisations dans l'alcool chaud. (Henry.)

Propriétés. — Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid, soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Il possède une odeur forte et pénétrante, une saveur brûlante. Il cristallise en longs prismes transparents, fusibles à 36°-38° et bouillant à 256°, mais avec décomposition partielle. (Henry.)

Dissous dans l'éther, il se combine violemment avec l'acide bromhydrique gazeux en formant une combinaison cristalline, insoluble dans l'éther que l'eau décompose immédiatement. Il fournit par oxydation, au moyen de l'acide azotique étendu, de l'acide benzoïque et de l'aldéhyde benzylique, mais pas d'acide benzylsulfureux. (Barbaglia.)

Traité par l'acide azotique fumant, il fournit l'éther nitrobenzylsulfocyanique

1. Pour ce mode de préparation, voir :
Encyclopédie chimique. Alcools et Phénols, *Alcool benzylique*.
Kachler, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XIII, p. 460 (1870).

ÉTHER BENZYLOXALIQUE

Form. { Éq. : $(C^{14}H^6)^2C^4H^2O^8$.
At. : $(C^7H^7)^2C^2O^4$.

Préparation. — On chauffe à 100°, en vase clos, l'éther benzylchlorhydrique avec l'oxalate d'argent. On sépare l'éther par affusion d'eau, on fait recristalliser dans l'alcool chaud.

Il constitue des cristaux foliacés, fusibles à 80°,5, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant; ils ne peuvent être soumis à la distillation sans se décomposer. (Beilstein et Kuhlberg.)

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DES ÉTHERS BENZYLIQUES

Les dérivés chlorés, bromés, nitrés des éthers benzyliques ne peuvent être obtenus que par des méthodes détournées. Ils paraissent devoir être plutôt considérés comme des éthers des alcools benzyliques chlorés, bromés, nitrés, que comme des éthers benzyliques chlorés, bromés, nitrés.

Éther chlorobenzyléthylique $(C^{14}H^5Cl)(C^4H^6O^2)$.

On fait réagir sur l'éther benzylchlorhydrique chloré une solution alcoolique de potasse. Ce corps bout à 215°-218°. (Naquet — Beilstein et Kuhlberg.)

Mercaptan chlorobenzylique $(C^{14}H^5Cl)H^2S^2$.

En faisant réagir sur l'éther benzylchlorhydrique une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, on obtient un corps ayant la composition ci-dessus indiquée. D'après Beilstein et Kuhlberg, il est en cristaux fusibles à 84°-85°; d'après Jackson et White, il est liquide et se prend par le froid en cristaux fusibles à 19°-20° (?).

Éther chlorobenzylsulfhydrique $(C^{14}H^5Cl)^2H^2S^2$.

Il se prépare comme le précédent, en remplaçant le sulfhydrate de potassium par le monosulfure. Il n'est pas mieux connu. C'est un liquide huileux, d'après Pauly; c'est un corps cristallin fusible à 42°, d'après Jackson et White.

Éther clorobenzylacétique $(C^{14}H^5Cl)C^4H^4O^4$.

On fait réagir le chlorure de benzyle chloré sur l'acétate de potassium. Il bout à 240°. (Beilstein et Kuhlberg.)

Mercaptan nitrobenzylique $(C^{14}H^5[AzO^4])H^2S^2$.

On réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque le chlorure de benzyle nitré. C'est un corps cristallin, fusible à 140°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans

l'alcool et transformable par l'ammoniaque en bisulfure de nitrobenzyle $(C^{14}H^{6}[AzO^{4}])^{2}S^{4}$. (Strakosch.)

Éther paranitrobenzylacétique $(C^{14}H^{5}[AzO^{4}])C^{4}H^{4}O^{4}$ (*acétate de nitrodracéthyle*).
On l'obtient en traitant soit l'éther benzylacétique par l'acide azotique fumant et refroidi à 0° (Beilstein et Kuhlberg), soit l'éther benzylchlorhydrique nitré ou chlorure de nitrodracéthyle par l'acétate de potassium. (Grimaux.)
Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 85° (G.), à 78° (B. et K.) :

Éther nitrobenzylsulfocyanique $(C^{14}H^{5}[AzO^{4}]C^{2}HAzS^{2}$.
On le prépare en traitant l'éther benzylsulfocyanique par l'acide azotique fumant, ou bien le chlorure de nitrobenzyle $C^{14}H^{5}[AzO^{4}](HCl)$ par le sulfocyanate de potassium. C'est un corps solide, qui cristallise de sa solution alcoolique en petites aiguilles blanches, volatiles vers 70°, mais qui se décomposent à la distillation. (Henry.)

II. ÉTHERS DE L'ALCOOL TOLYLÉNIQUE [1]

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{16}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$.

On l'obtient au moyen du chlorure de métaxylène (bouillant à 193°) et de l'acétate de potassium.
Il bout à 226°. (Vollrath.)

III. ÉTHERS DU BENZOYLCARBINOL [2]

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{16}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$.
Il bout à 224°.

IV. ÉTHERS DU MÉTHYLPHÉNYLCARBINOL [3]

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{16}H^{9}(C^{4}H^{4}O^{4})$.

Il bout à 217°-220°. Une partie se décompose à la distillation en acide acétique et styrol. (Thorpe.)

1. Ou alcool tolylique, ou métatollylcarbinol.
2. Ou alcool phényléthylique normal.
3. Ou alcool tolylique secondaire, phényléthylique secondaire, styrolylique.

V. ÉTHERS DE L'ALCOOL HYDROCINNAMYLIQUE [1]

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{18}H^{10}(C^4H^4O^4)$.

Il bout à 244°-245°. On le prépare par la réaction de l'acide sur l'alcool. (Rugheimer.)

VI. ÉTHERS DE L'ALCOOL CUMINIQUE

(*De l'alcool cuminique retiré de l'essence de Cumin.*)

Le seul éther connu jusqu'à présent est l'éther cuminique proprement dit, qui prend naissance par déshydratation et doublement de la molécule de cet alcool.

ÉTHER CUMINIQUE

Form. { Éq. : $C^{20}H^{12}(C^{20}H^{14}O^2)$
At. : $(C^{10}H^{13})^2O$.

Pour le préparer, on ajoute à de l'alcool cuminique quelques gouttes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et on chauffe à 200° pendant 15 minutes environ. On distille ensuite en recueillant ce qui passe au-dessus de 300°; on rectifie le produit distillé.

Ce corps est un liquide jaunâtre, plus léger que l'eau, d'une odeur de cumin. Il bout vers 350° en se décomposant partiellement en aldéhyde cuminique et en cymène :

$$C^{20}H^{12}(C^{20}H^{14}O^2) = C^{20}H^{12}O^2 + C^{20}H^{12}.$$

(Fileti.)

VII. ÉTHERS DE L'ALCOOL SYCOCÉRYLIQUE

ETHER ACÉTIQUE $C^{36}H^{28}(C^4H^4O^4$.

Il existe à l'état naturel dans l'exsudation résineuse du *Ficus rubiginosa*, qui en renferme environ 14 pour 100.

1. Ou alcool phénylpropylique primaire

Préparation. — On traite le produit naturel d'abord par l'alcool froid qui dissout les matières résineuses, puis par l'alcool bouillant qui dissout l'éther acétique et d'autres matières qui rendent sa purification difficile. Pour éliminer ces dernières, on utilise leur moindre solubilité dans l'alcool tiède ; pour cela, on traite le résidu de l'extrait alcoolique par l'alcool bouillant, on laisse refroidir celui-ci jusqu'à 40°, on filtre et on évapore pour faire cristalliser ; on traite les cristaux par l'éther bouillant employé en quantité insuffisante pour tout dissoudre ; on évapore l'éther et on répète les traitements par ce dissolvant jusqu'à ce que la composition des cristaux demeure constante.

Propriétés. — Cet éther est en cristaux fusibles à 118°-120° ; il cristallise dans l'éther sous forme de tables hexagonales et dans l'alcool sous forme de lamelles écailleuses. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Ses cristaux deviennent électriques par le frottement.

La potasse alcoolique le saponifie et donne l'alcool sycocérylique, lequel, traité par le chlorure d'acétyle, reproduit un éther acétique identique avec l'éther acétique naturel. (Warren de la Rue et H. Muller.)

ÉTHER BENZOIQUE $C^{36}H^{28}(C^{14}H^{6}O^{4})$.

On l'obtient en chauffant l'alcool sycocérylique avec le chlorure de benzoïle ; par refroidissement, la masse se prend en cristaux. On lave ceux-ci avec une solution de bicarbonate de soude, on les exprime et on les épuise à l'alcool bouillant. Le résidu formé d'éther benzoïque est repris par l'éther bouillant qui l'abandonne par refroidissement.

Il constitue de petits cristaux prismatiques, solubles seulement dans l'éther bouillant, dans la benzine et dans le chloroforme. (Warren de la Rue et H. Muller.)

VIII. ÉTHERS DE L'ALCOOL ILICIQUE

Cet alcool, qui a pour formule $C^{50}H^{44}O^{2}$, a été retiré de la glu par J. Personne. Il paraît y exister sous forme d'éther, combiné à un ou plusieurs acides gras.

Sa fonction alcoolique a été caractérisée par Personne fils.

Chauffé avec l'anhydride acétique, il fournit un éther acétique dont le point de fusion est situé entre 204° et 206°. (Personne fils.)

---

§ V

ÉTHERS DES ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-8}O^2$

I. ÉTHERS DE L'ALCOOL CINNAMYLIQUE

(*Éthers de l'alcool cinnylique. Éthers de la styrone.*)

Ces éthers ne jouissent pas de propriétés nettement définies.

ÉTHER ÉTHYLCINNAMYLIQUE $C^{18}H^8(C^4H^6O^2)$.

On fait bouillir l'éther cinnamylchlorhydrique avec l'alcoolate de sodium. Ce composé est plus dense que l'eau; il bout à une température très élevée.

ÉTHER CINNAMYLCINNAMYLIQUE $C^{18}H^8(C^{18}H^{10}O^2)$.

On chauffe l'alcool cinnamylique avec l'anhydride borique, en vase clos, à 100°. Ses propriétés sont tout aussi peu connues que celles du précédent. Il est plus dense que l'eau; il se décompose partiellement à la distillation.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE $C^{18}H^8(HCl)$.

On le prépare en chauffant à 100° en vase clos la styrone avec l'acide chlorhydrique concentré, lavant le produit brut avec une solution alcaline, et le distillant dans le vide, après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium fondu.

Il est liquide même à — 19°. Il se décompose lorsqu'on le distille à la pression ordinaire.

ÉTHER IODHYDRIQUE $C^{18}H^8(HI)$.

On l'obtient en chauffant la styrone avec de l'iodure de phosphore, Il est difficilement entraîné par la vapeur d'eau bouillante.

ÉTHERS SULFHYRIQUES $C^{18}H^8(H^2S^2)$ et $(C^{18}H^8)^2.H^2S^2$.

En traitant l'éther chlorhydrique par une solution alcoolique de sulfhydrate ou de sulfure de potassium, on obtient des liquides huileux insolubles dans l'eau, décomposables à la distillation, et dont la composition répond à celle d'un éther sulfhydrique acide ou neutre d'alcool cinnamylique, $C^{18}H^8(H^2S^2)$ ou $(C^{18}H^2)^2H^2S^2$. (Ramdohr.)[1]

1. Ramdohr, *Jahresbericht für Chemie*, 1858, p. 446.

ÉTHER CINNAMYLCINNAMIQUE $C^{18}H^{8}(C^{18}H^{8}O^{4})$.

Syn. : *Éther cinnamique*, — *Cinnamylstyrone*, — *Styracine*.

Cette substance existe à l'état naturel dans le *Baume du Pérou*, le *Baume de Copalme*, le *Styrax liquide*. On la retire généralement du Styrax, où elle existe accompagnée d'acide cinnamique et de styrol.

Préparation. — 1. On distille le styrax avec de l'eau, le styrol entraîné passe à la distillation; le résidu est épuisé à plusieurs reprises par une solution bouillante de carbonate de soude, ce qui enlève l'acide cinnamique. La partie insoluble se sépare en deux couches : une résine dense et un liquide plus léger, brun clair, qui est la styracine impure. On chauffe celle-ci au bain d'huile à 180° en la soumettant à un courant de vapeur d'eau à la même température; la styracine entraînée distille; elle ne tarde pas à se prendre en cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. (Scharling.)

2. Les procédés de Töl, de Gössmann, de Ramdohr, de Bonastre sont presque identiques. Ils consistent à faire bouillir le styrax avec une liqueur alcaline : le styrolène se volatilise et l'acide cinnamique passe en dissolution à l'état de cinnamate alcalin. Le résidu est mis en macération avec l'alcool froid, qui laisse la styracine et enlève certaines matières résineuses. Enfin, la partie non dissoute est épuisée soit par un mélange d'alcool et d'éther, soit par la benzine, soit par l'alcool bouillant; ces véhicules abandonnent la styracine par évaporation; on la purifie par une nouvelle cristallisation.

Propriétés. — La styracine parfaitement pure est cristallisée en prismes fusibles à 44°; des traces d'impuretés suffisent à la maintenir en surfusion. Ces cristaux ont pour densité 1,1565 à 16°; ils sont solubles dans environ 20 p. d'alcool froid, dans 3 p. d'alcool à 82 °/₀ bouillant, et dans 3 p. d'éther froid. (Scharling, Schröder, Töl, Miller, Simon.)

Elle distille sans altération dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 180°.

Le chlore la transforme en un produit de substitution tétrachloré $C^{36}H^{12}Cl^{4}O^{4}$ (Töl), le brome en un produit d'addition tétrabromé $C^{36}H^{16}Br^{4}O^{4}$. (Miller.) Elle n'est saponifiée facilement que par l'emploi de la potasse alcoolique à l'ébullition. Les oxydants la transforment d'abord en un mélange d'acide cinnamique et d'aldéhyde cinnamique, puis en acide cinnamique, enfin en divers produits de la série benzoïque, par suite de l'oxydation successive de l'alcool cinnamylique, puis de l'acide cinnamique.

II. ÉTHERS DE LA CHOLESTÉRINE

La cholestérine, découverte en 1775 par Conradi dans les calculs biliaires, fut longtemps confondue avec le spermaceti et l'adipocire des cadavres. Che-

vreul, en 1815, fixa sa formule, décrivit ses principaux caractères et lui donna le nom de Cholestérine. Gerhardt, en analysant les carbures qui en dérivent par perte des éléments de l'eau, émit l'hypothèse que ce pourrait bien être un alcool d'une nature particulière.

C'est Berthelot qui, par l'étude de ses principaux éthers, établit définitivement sa fonction d'alcool monoatomique.

De tous les éthers de la cholestérine, ceux que forment avec elle les acides organiques sont seuls connus avec certitude : on a tenté la préparation d'un éther à radical alcoolique et d'un éther à acide minéral, mais leur existence est fort incertaine.

Lindermeyer ayant fait réagir la cholestérine sodée sur l'iodure d'éthyle, crut avoir obtenu, au lieu de l'éthylcholestérine prévue par la théorie, l'éther cholestérique ; puis, pour vérifier les propriétés de cette dernière substance, il traita le chlorure de cholestéryle par la cholestérine sodée et obtint un corps différent du premier, mais il ne l'a pas analysé.

Berthelot, en chauffant la cholestérine avec de l'acide chlorhydrique à 100°, en vase clos, a obtenu une matière résineuse renfermant les éléments de l'acide chlorhydrique, mais les perdant au fur et à mesure des lavages à l'eau. Planer ayant traité la cholestérine par le perchlorure de phosphore, a obtenu un corps auquel il assigne la formule d'une cholestérine chlorhydrique $C^{52}H^{42}(HCl)$; mais ses propriétés diffèrent notablement de celles du composé décrit par Berthelot : ainsi elle est en cristaux fusibles à 97° ; ceux-ci ne sont pas décomposés par la potasse concentrée et bouillante ; l'amalgame de sodium les transforme en hydrocholestérylène $C^{52}H^{44}$, l'alcoolate de sodium en cholestérylène $C^{52}H^{42}$. (Watitzky[1].)

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{52}H^{42}(C^4H^4O^4)$.

Préparation. — On chauffe la cholestérine à 200° avec de l'acide acétique cristallisable. On verse le contenu des tubes dans une solution concentrée de carbonate de potasse et on agite le tout avec de l'éther : celui-ci abandonne par évaporation un mélange de cholestérine et de son éther acétique; on sépare la cholestérine en excès au moyen de l'alcool bouillant, qui la dissout beaucoup plus facilement que son éther. (Berthelot.)

Ce procédé de préparation s'applique aux autres éthers de la cholestérine.

Propriétés. — La cholestérine acétique se décompose par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante ou par évaporation lente de sa solution éthérée sous forme de belles lames cristallines assez volumineuses. Oxydée par le permanganate de potasse en solution acétique, elle fournit un corps fusible à 77° qui a pour formule $C^{58}H^{46}O^{10}$ et qui, donnant par la potasse de la trioxycholestérine $C^{50}H^{42}O^6$, peut être envisagé comme l'éther diacétique de ce corps : $C^{58}H^{46}O^{10} = C^{50}H^{38}O^2(C^4H^4O^4)^2$. Oxydée par l'acide azotique, elle fournit un corps qu'on peut envisager aussi, pour les mêmes raisons, comme l'éther trini-

1. Beilstein, *Chim. org.*, p. 1376.

treux de la trioxycholestérine; $C^{50}H^{36}(AzO^5,HO)^3$; celui-ci cristallise en lames, minces, nacrées, qui se décomposent à 185° avec une légère explosion. (Latschinoff.)

ÉTHER BUTYRIQUE $C^{52}H^{42}(C^8H^8O^4)$.

On le prépare comme l'éther acétique.

Substance blanche, assez fusible, restant facilement en surfusion, très soluble dans l'éther, beaucoup moins soluble dans l'alcool froid ou chaud. (Berthelot.)

ÉTHER STÉARIQUE $C^{52}H^{42}(C^{36}H^{36}O^4)$.

On chauffe à 200°, pendant dix heures, en tubes scellés, 1 partie de cholestérine avec 4 à 5 parties d'acide stéarique. Pour enlever l'acide en excès, on agite la matière fondue avec de la chaux éteinte, en maintenant au bain-marie pendant quelques instants; on épuise alors la masse par l'éther bouillant, qui dissout seulement la cholestérine et son éther stéarique. On évapore la solution éthérée, on reprend le produit de l'évaporation par l'alcool bouillant qui enlève la cholestérine, et on fait cristalliser dans l'éther bouillant la cholestérine stéarique qui reste comme résidu.

Il se présente sous forme de petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool bouillant et l'éther froid, très solubles dans l'éther bouillant, fusibles à 65°. (Berthelot.)

ÉTHER BENZOIQUE $C^{52}H^{42}(C^{14}H^6O^4)$.

On le prépare et on le purifie comme l'éther stéarique.

Il cristallise en petites paillettes blanches, légères, brillantes, fusibles à 125°-130° (à 150°-151° d'après Schulze); examinées au microscope, elles ressemblent à des lames de cholestérine, seulement, au lieu d'être obliquangles, elles sont nettement rectangulaires. (Berthelot.)

ÉTHERS DE L'ISOCHOLESTÉRINE

Schulze a retiré du suint des moutons une cholestérine isomérique, fusible à 137°-138°, qu'il a appelée *isocholestérine*.

Il a tenté la préparation de quelques-uns de ses éthers.

L'éther chlorhydrique (obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'isocholestérine), l'éther acétique (obtenu au moyen du chlorure d'acétyle et de l'isocholestérine), constituent des masses amorphes, blanchâtres, fusibles au-dessous de 100°, peu solubles dans l'alcool froid ou chaud, très solubles dans l'éther.

L'éther stéarique et l'éther benzoïque possèdent des caractères plus précis. On les prépare et on les purifie comme les éthers correspondants de la cholestérine. Le premier fond à 72°, le second à 190°-191°; ils sont très nettement

cristallisés en aiguilles; leurs autres propriétés sont les mêmes que celles des cholestérines stéarique et benzoïque. (Schulze.)

---

§ VI

ÉTHERS DES ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-14}O^2$

ÉTHERS DU PHÉNYLMÉSITYLÈNE-CARBINOL

L'étude des éthers de cet alcool secondaire est due à Louïse.

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{32}H^{18}O^2)$ — $C^{32}H^{16}(C^4H^6O^2)$.

On mélange peu à peu 15 centimètres cubes d'acide sulfurique avec une dissolution de 10 grammes de cet alcool dans 100 grammes d'alcool absolu. On fait bouillir quelques instants : le produit insoluble qui se sépare est lavé à la potasse, puis à l'eau. On évapore pour chasser l'alcool qu'il retient, et le résidu se prend en cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il se présente sous forme de cristaux fusibles à + 32°.

ÉTHER PROPREMENT DIT $C^{32}H^{16}(C^{32}H^{18}O^2)$.

On fait bouillir pendant quelques instants cet alcool avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau ; on obtient une matière résinoïde qu'on purifie par cristallisation dans le chloroforme ou dans le pétrole léger.

Il constitue des cristaux incolores, brillants, fusibles à 137°.

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{32}H^{16}(C^4H^4O^4)$.

On dissout l'alcool dans un excès d'anhydride acétique; on traite ensuite par l'eau et on sépare une matière huileuse qui se concrète par refroidissement; on la purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en prismes fusibles à + 52°.

ÉTHER BENZOIQUE $C^{32}H^{16}(C^{14}H^6O^4)$.

On chauffe l'alcool et l'acide benzoïque à 200°; la réaction achevée, on fait bouillir quelques instants avec une solution étendue de potasse ; la masse résineuse qui se sépare est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

C'est un corps cristallin fusible à 94°. (Louïse.)

§ VII

ÉTHERS DES ALCOOLS $C^{2n}H^{2n-16}O^2$

ÉTHERS DE L'ALCOOL FLUORÉNIQUE

ETHER FLUORÉNIQUE $C^{26}H^8(C^{26}H^{10}O^2)$.

Préparation. — On chauffe l'alcool fluorénique pendant quelque temps au-dessus de son point de fusion (153°); il perd de l'eau et donne une substance résineuse, fusible à 290°, qui n'est autre que l'éther fluorénique.

On peut aussi l'obtenir en chauffant entre 150° et 160°, en vase clos, l'alcool fluorénique avec de l'anhydride acétique, celui-ci agissant à cette température seulement comme déshydratant :

$$2\,C^{26}H^8(H^2O^2) - H^2O^2 = C^{26}H^8(C^{26}H^{10}O^2).$$

L'alcool fluorénique a été le premier exemple connu d'un alcool monoatomique à fonction simple donnant un éther par perte d'eau sous l'influence de la chaleur : en tant qu'alcool secondaire, il perd de l'eau sous cette influence, et en tant que composé incomplet, il se condense sur lui-même pour donner un éther proprement dit. (Barbier.)

Propriétés. — C'est un corps fusible à 290°. (Barbier.)

ÉTHER FLUORÉNACÉTIQUE $C^{26}H^8(C^4H^4O^4)$.

Préparation. — On chauffe l'alcool fluorénique avec l'anhydride acétique à 100°, pendant 6 à 8 heures; on précipite par l'eau. On dissout le précipité dans l'éther, on agite cette solution avec de l'eau de chaux, on la déshydrate sur du chlorure de calcium, puis on chasse l'éther par distillation. On fait cristalliser le résidu dans l'alcool éthéré.

Propriétés. — Il cristallise en lamelles rhomboïdales fusibles à 75°. (Barbier.)

---

§ VIII

ÉTHERS DES ALCOOLS TERTIAIRES NON SATURÉS

Ces alcools, découverts pour la plupart par MM. Saytzeff, ont été rangés dans le même groupe, malgré la disproportion de leur teneur en hydrogène, à cause de l'analogie de leurs propriétés chimiques.

Voici les éthers acétiques que l'on connaît.

ÉTHER ACÉTIQUE DU DIMÉTHYLALLYLCARBINOL $C^{12}H^{10}(C^4H^4O^4)$.

Il bout à 137° environ. Il se combine directement à Br^2. (A. et M. Saytzeff.)

ÉTHER ACÉTIQUE DU MÉTHYLDIALLYLCARBINOL $C^{16}H^{12}(C^4H^4O^4)$.

Il bout à 177°; densité à 0° = 0,8997, à 15° = 0,8872. (Sorokin.)

ÉTHER ACÉTIQUE DU DIPROPYLALLYLCARBINOL $C^{20}H^{18}(C^4H^4O^4)$.

Il bout à 210°; densité à 0° = 0,8905, à 21° = 0,8735. (P. et A. Saytzeff.)

CHAPITRE III

ÉTHERS DES ALCOOLS DIATOMIQUES

Le premier alcool diatomique et ses éthers ont été découverts en 1865 par Würtz, qui en conçut l'existence en s'appuyant sur des idées théoriques et sur cette considération, « qu'il devait exister entre les alcools ordinaires et la glycérine une catégorie d'alcools intermédiaires par leurs propriétés ». Il leur donna le nom générique de *glycols*.

La théorie générale des combinaisons éthérées des glycols a été exposée plus haut (Voir *Généralités*).

Les éthers mixtes des alcools diatomiques se préparent comme ceux des alcools monoatomiques.

Les éthers composés renfermant une seule molécule d'acide, oxacide ou hydracide, se préparent d'une manière générale en faisant réagir l'acide sur l'alcool; dans le cas particulier des éthers chlorhydriques, on peut aussi les obtenir soit en faisant réagir sur le glycol le protochlorure de soufre, soit en combinant directement l'acide hypochloreux au carbure éthylénique correspondant :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Monoacétine du glycol.}} + H^2O^2$$

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{HBr}_{\text{Ac. bromhydrique.}} = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(HBr)}_{\text{Monobromhydrine du glycol.}} + H^2O^2$$

$$\underbrace{2[C^4H^2(H^2O^2)^2]}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{4S^2Cl}_{\text{Protochlorure de soufre.}} = \underbrace{2[C^4H^2(H^2O^2)(HCl)]}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}} + 2HCl + S^2O^4 + 3S^2$$

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{ClO.HO}_{\text{Ac. hypochloreux.}} = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(HCl)}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}}$$

Les éthers renfermant deux molécules d'oxacide se préparent en faisant réagir l'acide sur l'éther monoacide, ou bien en faisant agir directement l'acide sur l'alcool dans certaines conditions particulières. Les éthers à deux molécules d'hydracide s'obtiennent, soit en faisant réagir un perchlorure ou un perbromure de phosphore sur le glycol, soit en combinant le chlore, le brome, etc., au carbure éthylénique correspondant :

$$C^4H^2(H^2O^2)^2 + 2C^4H^4O^4 = C^4H^2(C^4H^4O^4)^2 + 2H^2O^2$$

$$C^4H^2(H^2O^2)^2 + PCl^5 = C^4H^2(HCl) + PCl^3O^2 + H^2O^2$$

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^2(HCl)^2.$$

Si les deux molécules d'hydracides sont différentes, on peut traiter le glycol par le chlorure ou le bromure d'iode :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{ICl}_{\text{Chlorure d'iode.}} = \underbrace{C^4H^2(HCl)(HI)}_{\text{Chlorhydro-iodhydrine du glycol.}} + H^2O^2.$$

Dans le cas où les deux molécules d'acide à éthérifier sont différentes et sont l'une un hydracide, l'autre un oxacide, on traite le glycol soit par les acides eux-mêmes employés successivement [1], ce qui rentre dans le cas général, soit par leurs chlorures acides [2]; ou bien on forme d'abord une monochlorhydrine, puis on la traite par le sel d'argent du second acide à éthérifier [3]; enfin, lorsque les deux acides à éthérifier sont tous deux des acides organiques, on fait réagir le chlorure acide de l'un sur l'éther monacide de l'autre [4] :

[1] $$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + HCl + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4)}_{\text{Acétochlorhydrine du glycol.}} + 2H^2O^2.$$

[2] $$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure acétique.}} = \underbrace{C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4)}_{\text{Acétochlorhydrine du glycol.}} + H^2O^2.$$

[3] $$\underbrace{C^4H^2(HCl)(H^2O^2)}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}} + \underbrace{C^4H^3AgO^4}_{\text{Acétate d'argent.}} = \underbrace{C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4)}_{\text{Acétochlorhydrine du glycol.}} + H^2O^2 + AgCl.$$

[4] $$\underbrace{C^8H^7ClO^2}_{\text{Chlorure de butyryle.}} + \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol monoacétique.}} = \underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^8H^8O^4)}_{\text{Glycol acétochlorhydrique.}} + HCl.$$

Les éthers des alcools diatomiques se saponifient en général comme ceux des alcools monoatomiques. Toutefois, dans certaines conditions, certains d'entre eux donnent lieu à un phénomène de déshydratation qui est général dans les éthers des alcools polyatomiques. Ainsi, la monochlorhydrine du

glycol traitée par la potasse concentrée donne l'oxyde d'éthylène, premier anhydride du glycol,

$$\underbrace{C^4H^2(HCl)(H^2O^2)}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}} + KHO^2 = \underbrace{C^4H^4(H^2O^2)(-)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + KCl + H^2O^2.$$

et la dichlorhydrine, dans les mêmes conditions, donne le carbure éthylénique chloré correspondant :

$$\underbrace{C^4H^2(HCl)^2}_{\text{Glycol dichlorhydrique.}} + KHO^2 = \underbrace{C^4H^3Cl}_{\text{Éthylène chloré.}} + KCl + H^2O^2.$$

les anhydrides ainsi formés peuvent se combiner de nouveau à l'eau ou aux acides pour reformer le glycol ou ses éthers.

---

§ I. ÉTHERS DES GLYCOLS SATURÉS

---

§ I

ÉTHERS DU GLYCOL ÉTHYLÉNIQUE

(*Éthers du glycol ordinaire.*)

GLYCOL MONOÉTHYLIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^4(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$
At. : $C^2H^4.OH.C^2H^5O$.

Syn. : *Monoéthyline du glycol.*

Préparation. — On le prépare en faisant bouillir pendant plusieurs heures, au réfrigérant ascendant, molécules égales de glycol monosodé et d'iodure d'éthyle :

$$C^4H^5NaO^4 + C^4H^5I = C^4H^4(H^2O^2)(C^4H^6O^2) + NaI,$$

réaction comparable à celle qui engendre les éthers mixtes des alcools monoatomiques.

La réaction étant terminée, on distille au bain d'huile en recueillant ce qui passe au-dessous de 250°; ce mélange est alors soumis à des fractionnements à 125°-140°. (Wurtz.)

Propriétés. — C'est un liquide éthéré, bouillant à 134° ; sa densité à 13° est de 0,956. Traité par l'iodure de phosphore, il fournit l'iodoéthyline du glycol $C^4H^2(HI)(C^4H^6O^2)$ bouillant à 154°-155°. (Demole.)

Traité par le potassium, il donne le glycol monoéthylique potassé $C^4HK(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$ pendant qu'il se dégage de l'hydrogène. (Wurtz.)

GLYCOL DIÉTHYLIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^4H^6O^2)^2$
At. : $C^2H^4.(C^2H^5O^5)^2$.

Syn. : *Diéthyline du glycol.*

Préparation. — On l'obtient par le même procédé de double décomposition que l'éther précédent, en vertu d'une double substitution de l'éthyle au potassium. On traite le glycol monoéthylique potassé par l'iodure d'éthyle :

$$C^4HK(H^2O^2)(C^4H^6O^2) + C^4H^5I = C^4H^2(C^4H^6O^2)^2 + KI.$$

On opère comme ci-dessus.

Propriétés. — Il bout à 123°,5 sous la pression de 759 millièmes; sa densité à 0° est de 0,7993; il est insoluble dans l'eau. (Wurtz.)

L'éther proprement dit du glycol, c'est-à-dire le composé qui représenterait du glycol dont les deux molécules d'eau seraient remplacées par une molécule diatomique de glycol, ou qui serait au glycol ce que l'éther ordinaire est à l'alcool, n'existe réellement pas.

Si l'on considérait encore aujourd'hui les éthers proprement dits comme les anhydrides des alcools, l'oxyde d'éthylène serait l'éther proprement dit du glycol, sans qu'il ait besoin pour cela de doubler sa formule, de même que dans la formation des anhydrides acides, les acides monoatomiques doublent la leur et les acides bibasiques ne la doublent pas :

$$\underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Éther.}} \qquad \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}$$

$$\underbrace{2C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^6O^6}_{\text{Anhydride acétique.}} \qquad \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^4O^6}_{\text{Anhydride succinique.}}$$

Mais les théories actuellement admises nous conduisent à considérer tout

autrement l'oxyde d'éthylène et ses homologues, tels que les oxydes de propylène, de butylène, etc....

L'oxyde d'éthylène en effet, tant par son mode de génération que par sa propriété de régénérer par fixation d'eau le glycol, et d'engendrer par fixation d'hydracides ou d'oxacides les éthers monoacides du glycol, doit être assimilé au premier anhydride du glycol éthylénique; il devient ainsi le type de toute une série homologue de corps dérivés des glycols homologues dont ils sont le premier anhydride. Ainsi l'on aura :

Glycol éthylénique. .	$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$	Oxyde d'éthylène.. .	$C^4H^2(H^2O^2)(—)$
— propylénique.	$C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$	— de propylène.	$C^6H^4(H^2O^2)(—)$
— butylénique. .	$C^8H^6(H^2O^2)(H^2O^2)$	— de butylène. .	$C^8H^6(H^2O^2)(—)$
— amylénique. .	$C^{10}H^8(H^2O^2)(H^2O^2)$	— d'amylène . .	$C^{10}H^8(H^2O^2)(—)$

Enfin, et pour des raisons analogues qui seront développées dans l'histoire chimique des alcools, les alcools polyéthyléniques doivent être considérés comme des anhydrides successifs de plusieurs molécules condensées de glycol : leur mode de formation et les expériences de Wurtz, qui a démontré leur fonction alcoolique, viennent à l'appui de cette assertion. Leurs éthers seuls seront traités dans ce volume.

Cette hypothèse, d'ailleurs, n'est point particulièrement applicable aux glycols, elle doit se généraliser et s'étendre non seulement aux alcools, mais encore à toutes les molécules polyatomiques dont c'est une propriété générale de subir des condensations pour ainsi dire indéfinies, avec perte d'eau ; nous en avons déjà vu des exemples à propos des éthers siliciques, nous en rencontrerons encore un grand nombre d'autres à propos des alcools à atomicité élevée.

Enfin, on peut de la sorte grouper ensemble des composés qui n'ont en apparence aucun lien commun, mais dont on saisira la filiation par le tableau suivant :

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}$$

$$2C^4H^6O^4 - 2H^2O^2 = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Dioxyéthylène.}}$$

$$2C^4H^6O^4 - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^{10}O^6}_{\text{Alcool diéthylénique.}}$$

$$3C^4H^6O^4 - 2H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{14}O^8}_{\text{Alcool triéthylénique.}}$$

$$4C^4H^6O^4 - 3H^2O^2 = \underbrace{C^{16}H^{18}O^{10}}_{\text{Alcool tétréthylénique.}}$$

L'histoire chimique de tous ces dérivés sera développée avec celle des alcools. (Voir Encyclopédie chimique : *Alcools et Phénols.*)

GLYCOL MONOCHLORHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)(HCl)$
At. : $C^2H^4.OH.Cl.$

Syn. : *Monochlorhydrine glycolique.*

Formation. — 1. On chauffe à 100° le glycol saturé d'acide chlorhydrique (Wurtz) :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + HCl = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(HCl)}_{\text{Monoglycolchlorhydrique.}} + H^2O^2.$$

2. On fait réagir le protochlorure de soufre sur le glycol à 100° (Carius) :

$$\underbrace{2C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{4S^2Cl}_{\text{Protochlorure de soufre.}} = \underbrace{2[C^4H^2(H^2O^2)(HCl)]}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + 2HCl + S^2O^4 + 3S^2.$$

3. On unit directement l'éthylène à l'acide hypochloreux (Carius) :

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{ClO.HO}_{\text{Acide hypochloreux.}} = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(HCl)}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}}$$

4. L'acide chlorhydrique se combine directement à l'oxyde d'éthylène (Wurtz) :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + HCl = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(HCl)}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}}$$

L'oxyde d'éthylène bouillant à 13°, on opère à la température de 20° environ. On mélange les deux gaz sur la cuve à mercure. Ils se combinent immédiatement et à volumes égaux en donnant lieu à un chlorhydrate qui se condense à l'état liquide ; expérience qui rappelle la formation du chlorhydrate d'ammoniaque et qui rapproche à certains égards l'oxyde d'éthylène des bases proprement dites.

Cette combinaison dégage $+38^{cal},4$. Elle s'effectue également entre les corps dilués d'une grande quantité d'eau ; mais alors, au lieu d'être immédiate et intégrale, elle est plus lente, elle est soumise à certaines lois d'équilibre, comme les combinaisons éthérées, et la chaleur de formation varie avec la dilution. (Berthelot.)

Préparation. — 1° On sature de gaz chlorhydrique sec le glycol sec et refroidi, puis on chauffe à 100° en tubes scellés; on recommence une deuxième et une troisième fois cette opération, jusqu'à ce que le gaz acide cesse d'être

absorbé. On soumet alors le contenu des tubes à des rectifications répétées, de façon à recueillir ce qui distille à 128°. (Würtz.) [1]

D'après Bouchardat, il vaudrait mieux employer le glycol légèrement hydraté, car le glycol pur dissout à 0° moins de 1 équivalent d'acide chlorhydrique et le rendement est par conséquent moins considérable.

2° On chauffe le glycol avec un léger excès de protochlorure de soufre, à la température de 100°, dans un appareil à reflux, tant qu'il se dégage des gaz sulfureux et chlorhydrique; le produit brut est ensuite agité avec de l'éther pour séparer le soufre; la solution éthérée est distillée pour chasser l'éther; le résidu est agité avec du carbonate de potasse et rectifié comme on l'a vu plus haut. (Carius.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, inodore, insipide, neutre aux réactifs. Il bout à 128° (Wurtz), à 130°-131° (Henry); sa densité est de 1,24 à 8°. Il est miscible à l'eau en toutes proportions.

L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium, le transforme en alcool et acide chlorhydrique s'il est étendu d'eau et si la température ne s'élève pas : $C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + H^2 = C^4H^6O^2 + HCl$; sinon on obtient presque uniquement de l'oxyde d'éthylène. (Lourenço.)

Oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide chloracétique : $C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + 2\,O^2 = C^4H^3ClO^4 + H^2O^2$. (Kriwaxin.)

Chauffé pendant trois heures à 130°-140° avec du brome en proportion équivalente (1 mol. pour 2 mol. de brome), il donne les acides bromhydrique et chlorhydrique, le chlorobromure d'éthylène C^4H^4ClBr (bouillant à 106°-109°), le bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$ (bouillant à 129°-131°), le glycol monobromhydrique (bouillant à 146°-149°), et enfin les acides bromacétique et bibromacétique. (G. Bouchardat.) L'acide bromhydrique dans ces conditions et à la température de 160°-170°, fournit principalement du chlorure d'éthylène $C^4H^4Cl^2$, accompagné de chlorobromure et de bromure d'éthylène C^4H^4ClBr et $C^4H^4Br^2$, et enfin de glycol monobromhydrique $C^4H^2(H^2O^2)(HBr)$. (Demole.)

Le glycol monochlorhydrique est instantanément décomposé par une solution aqueuse concentrée de potasse (Wurtz); il se forme du chlorure de potassium et de l'oxyde d'éthylène suivant l'équation :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(HCl)}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(-)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}$$

Le glycol monochlorhydrique, chauffé à 180° avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, donne naissance à l'acide isethionique (Collmann) :

$$\underbrace{C^4H^2(HCl)(H^2O^2)}_{\text{Glycol monochlorhydrique}} + \underbrace{S^2Na^2O^6}_{\text{Bisulfite de sodium.}} = \underbrace{C^4H^2(S^2HNaO^6)(H^2O^2)}_{\text{Iséthionate de sodium.}} + NaCl.$$

1. D'après Schorlemmer, on pourrait obtenir une éthérification complète, et par suite la dichlorhydrine du glycol, en saturant complètement le glycol d'acide chlorhydrique et en chauffant suffisamment longtemps à 100° en vase clos. On isole la dichlorhydrine de la monochlorhydrine qui se forme simultanément, au moyen de distillations fractionnées.

c'est ce qui a fait considérer ce corps comme l'éther sulfureux du glycol, ou tout au moins comme son isomère, s'il existe pour les glycols comme pour les alcools monoatomiques (Strecker) deux séries d'éthers sulfureux isomériques.

Le glycol monochlorhydrique s'unit directement aux amines de la série grasse et à celles de la série aromatique pour former des corps dont quelques-uns représentent des synthèses des plus importantes.

Citons son union avec la triméthylamine : elle s'effectue directement et donne naissance au chlorhydrate de névrine :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + (C^2H^3)^3Az = C^{10}H^{14}AzO^2;$$

celui-ci, traité par l'oxyde d'argent humide, donne du chlorure d'argent et l'hydrate de l'oxyde correspondant, lequel n'est autre que la choline :

$$C^{10}H^{14}ClAzO^2 + AgO.HO = C^{10}H^{15}AgO^4 + AzCl.$$

(Wurtz.)

GLYCOL DICHLORHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(HCl)(HCl)$.
At. : $C^2H^4.Cl.Cl$.

Syn. : *Dichlorhydrine glycolique, — Dichlorhydrine du glycol.*

Cet éther est identique avec le chlorure d'éthylène $C^4H^4Cl^2$. (Voir Encyclopédie chimique : *Carbures d'hydrogène*, p. 193.)

GLYCOL MONOBROMHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)(HBr)$.
At. : $C^2H^4.OH.Br$.

Syn. : *Monobromhydrine glycolique, — Monobromhydrine du glycol.*

Formation. — Il se forme : 1° comme le glycol monochlorhydrique, lorsqu'on chauffe à 100° le glycol saturé d'acide bromhydrique (Henry), ou le glycol (3 mol.) avec le tribromure de phosphore (3 mol.). (Demole.)

2° En chauffant poids égaux de glycol et de bromure d'éthylène pendant plusieurs heures à 120° environ, en tubes scellés; il est accompagné d'alcool diéthylénique (Lourenço) :

$$\underbrace{3[C^4H^2(H^2O^2)^2]}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} = \underbrace{2[C^4H^2(H^2O^2)(HBr)]}_{\text{Glycol monobromhydrique.}} + \underbrace{C^4H^2(C^4H^2[H^2O^2]^2)(H^2O^2)}_{\text{Alcool diéthylénique.}} + H^2O^2.$$

Propriétés. — Il bout à 147° (Henry), à 155° (Lourenço); sa densité est de 1,66 à 8°.

GLYCOL DIBROMHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(HBr)(HBr)$.
At. : $C^2H^4.Br.Br$.

Syn. : *Dibromhydrine glycolique, — Dibromhydrine du glycol.*
Il est identique avec le bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$.
(Xoir Encyclopédie chimique : *Carbures d'hydrogène*, p. 201.)

GLYCOL MONOIODHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)(HI)$.
At. : $C^2H^4.OH.I$.

Syn. : *Monoiodhydrine glycolique, — Monoiodhydrine du glycol.*

Préparation. — On le prépare en chauffant pendant vingt-quatre heures, à 100°, le glycol monochlorhydrique avec de l'iodure de potassium en poudre. Le produit de la réaction est agité avec de l'eau, puis avec une solution alcaline, et enfin distillé dans le vide. (Boutlerow et Ossokine.)

L'action de l'acide iodhydrique sur le glycol donne seulement le glycol diiodhydrique ou iodure d'éthylène. (Simpson.)

Propriétés. — C'est un liquide huileux, assez soluble dans l'eau. Il distille sans altération dans le vide, à la pression ordinaire il se décompose.

Traité par le zinc-méthyle, il fournit l'alcool isopropylique, et par le zinc-éthyle, un alcool butylique secondaire. (Boutlerow et Ossokine.)

GLYCOL DIIODHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(HI)(HI)$.
At. : $C^2H^4.I.I$.

Syn. : *Diiodhydrine glycolique.*
Il est identique avec l'iodure d'éthylène $C^4H^4I^2$.
(Voir Encyclopédie chimique : *Carbures d'hydrogène*, p. 208.)

GLYCOL MONOSULFHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)(H^2S^2)$.
At. : $C^2H^4.OH.SH$.

Préparation. — On chauffe pendant un quart d'heure environ, à 100°, le glycol monochlorhydrique avec le sulfhydrate de potassium dissous dans l'alcool. La liqueur est sursaturée par l'acide chlorhydrique, évaporée à 30°-40° jusqu'à consistance huileuse, et agitée avec de l'alcool qui s'empare du glycol monosulfhydrique. La liqueur alcoolique est évaporée dans le vide. (Carius.)

Propriétés. — C'est un corps liquide, huileux, plus lourd que l'eau, doué d'une odeur de mercaptan.

Il précipite les solutions de la plupart des métaux proprement dits. Il donne par oxydation l'acide iséthionique.

En remplaçant le glycol monochlorhydrique par le glycol sulfhydrique, on obtient un corps qui paraît avoir pour formule $C^4H^2(H^2S^2)^2$.

La constitution et les propriétés de ces deux éthers sont d'ailleurs fort peu connues.

GLYCOL MONONITRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)(AzO^5HO)$.
At. : $C^2H^4.OH.AzO^3$.

Syn. : *Mononitrine éthylénique.*

Préparation. — On verse peu à peu sur de l'azotate d'argent fondu, pulvérisé finement, du glycol monobromhydrique que l'on a préalablement dissous dans l'éther anhydre pour modérer la réaction. On sépare le liquide éthéré par filtration; il abandonne, par évaporation spontanée de l'éther, le glycol mononitrique brut. Celui-ci est neutralisé par du carbonate de potasse, desséché sur du sulfate de soude anhydre, dissous de nouveau dans l'éther anhydre et évaporé dans le vide.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, mobile, exhalant une légère odeur de fruits. Sa densité à 11° est égale à 1,31. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau. L'acide azotique le transforme en éther dinitrique, les chlorure et bromure de phosphore en chloro et bromonitrine, les chlorures des radicaux d'acides tels que le chlorure d'acétyle, en éthers à deux radicaux acides tels que l'acétonitrine. (Henry.)

On a obtenu ainsi les éthers suivants :

GLYCOL CHLORONITRIQUE ou **CHLORONITRINE ÉTHYLÉNIQUE** $C^4H^2(HCl)(AzO^5.HO)$.

1° On fait réagir le chlorure de phosphore sur le glycol mononitrique.

2° On verse peu à peu le glycol monochlorhydrique dans un mélange à volumes égaux d'acides sulfurique et azotique.

Dans les deux cas, le liquide huileux qui se sépare est lavé à l'eau, puis avec une solution de carbonate de soude et enfin séché sur du chlorure de calcium fondu.

C'est un liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau. Il bout sans décomposition à 149°-150°; sa densité à 20° est de 1,578. (Henry.)

GLYCOL BROMONITRIQUE ou **BROMONITRINE ÉTHYLÉNIQUE** $C^4H^2(HBr)(AzO^5HO)$.

On le prépare comme le précédent; ses propriétés sont analogues.

Il bout à 164°-165°; densité à + 8° = 1,735. Il est un peu moins stable que le glycol chloronitrique; il s'altère avec le temps, brunit et répand des vapeurs nitreuses. (Henry.)

GLYCOL ACÉTONITRIQUE (Voir plus loin : *Glycol acétique*).

GLYCOL DINITRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(AzO^5.HO)^2$.
At. : $C^2H^4(AzO^3)^2$.

Syn. : *Dinitrine éthylénique.*

Préparation. — 1. On mélange le bromure, ou mieux l'iodure d'éthylène, avec une solution alcoolique de nitrate d'argent; la réaction commence à froid, on l'active en chauffant; on le précipite par affusion d'eau, on le sèche sur du chlorure de calcium fondu. (Henry.)

2. On verse peu à peu le glycol (42 p.) dans un mélange fait à l'avance et bien refroidi d'acide azotique fumant (100 p.) et d'acide sulfurique concentré (200 p.). On refroidit avec soin pour que la température ne dépasse pas 30°. La dinitrine se sépare sous forme huileuse, on la lave avec une solution alcaline et on la sèche sur du chlorure de calcium fondu. (Champion.)

Propriétés. — Il est insoluble dans l'eau ; densité à 8° = 1,4837.

Il brûle vivement au contact d'un corps enflammé; il détone violemment sous le choc du marteau en s'enflammant comme le fait la nitroglycérine. Sa vapeur produit, même à faible dose, de la céphalalgie. (Henry.)

ÉTHERS SULFUREUX DU GLYCOL

On a considéré l'acide isèthionique $C^4H^6S^2O^8$ comme l'éther sulfureux acide du glycol : $C^4H^6S^2O^8 = C^4H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^6)$.

Sa formation au moyen du glycol monochlorhydrique et du sulfite neutre de sodium tendrait plutôt à le faire considérer comme un isomère analogue à ceux qui ont été obtenus par Strecker avec les alcools monoatomiques, et qui, on l'a vu à propos de l'alcool éthylique, forment une série parallèle à celle des éthers sulfureux véritables.

Son histoire chimique a été tracée à la suite de celle de l'acide éthylsulfurique (voir ce mot).

L'éther sulfureux neutre $C^4H^2(S^2H^2O^6)^2$ n'est pas connu jusqu'à présent.

ÉTHERS SULFURIQUES DU GLYCOL

Leurs propriétés sont peu connues, leur constitution l'est encore moins, car on a considéré comme tels des corps qui en possédaient la formule brute, mais qui sont plutôt des dérivés de l'éthylène.

Voici les deux mieux connus.

ÉTHER MONOSULFURIQUE DU GLYCOL $C^4H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$.

Son sel de baryum $C^4H^2(H^2O^2)(S^2HBaO^8)$ s'obtient en chauffant le glycol (Simpson) ou son éther monochlorhydrique (Oppenheim) avec l'acide sulfurique concentré, à la température de 150°, neutralisant ensuite par le carbonate de baryte après avoir étendu d'eau, et évaporant la liqueur filtrée à basse température.

Il est très soluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool absolu ; il se décompose aux environs de 100°.

ÉTHER DISULFURIQUE DU GLYCOL $C^4H^2(S^2H^2O^8)^2$.

On fait réagir le chlorure de sulfuryle S^2HClO^6 sur le glycol, les deux corps étant refroidis à 0°.

C'est un liquide sirupeux, très instable. L'eau le décompose dès la température ordinaire avec mise en liberté d'acide sulfurique ; à 100° la décomposition est complète et tout le glycol est régénéré.

Ses sels sont insolubles dans l'eau ; ils sont la plupart amorphes ou confusément cristallisés. Celui de potassium $C^4H^2(S^2HKO^8)^2$ est cristallisé en prismes, celui de baryum $C^4H^2(S^2HBaO^8)^2 + H^2O^2$ en aiguilles microscopiques. (Claesson.)

ÉTHER CARBONIQUE DU GLYCOL

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^2H^2O^6)$.
At. : $(C^2H^4)''CO^3$.

On le prépare en faisant réagir à la température ordinaire, en tubes scellés, un mélange en proportions moléculaires de glycol éthylénique et d'oxychlorure de carbone. Au bout de quelques heures de contact, on distille et on recueille ce qui passe à 236°.

C'est un corps qui cristallise en prismes blancs, fusibles à 38°,5-39°, très solubles dans l'éther chaud, l'alcool et l'eau; il distille à 236°. (Nemirowsky.)

Éthylène-dicarbonate d'éthyle.

Le dérivé sodé du glycol, traité par l'éther éthylchlorocarbonique, fournit un liquide mobile, incolore, bouillant à 225°-227°, et possédant la composition d'un éther carbonique mixte dérivé à la fois du glycol et de l'alcool éthylique :

$$\left[\begin{array}{l} C^4H^2(C^2H^2O^6) \\ (C^4H^4)^2(C^2H^2O^6). \end{array}\right]$$

Wallach lui a donné le nom d'éthylène-dicarbonate d'éthyle.

Soumis à une ébullition prolongée, il se dédouble en carbonate d'éthyle qui passe à 125°-130°, et en un résidu volatil vers 260°, dont la nature n'est pas connue. (Wallach.)

ÉTHER SULFOCARBONIQUE DU GLYCOL

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^2H^2S^6)$.
At. : $(C^2H^4)''.CS^3$.

Syn. : *Sulfocarbonate d'éthylène.*

On prépare ce corps, qui paraît être l'éther sulfocarbonique du glycol, de la façon suivante : On mélange du sulfocarbonate de sodium avec de l'alcool absolu et du bromure d'éthylène; la réaction terminée, on sépare la couche inférieure et on la distille dans un courant d'hydrogène; lorsqu'il ne distille plus rien, on épuise le résidu par l'éther, qui abandonne par évaporation le corps cherché.

Celui-ci est en prismes rhomboïdaux droits surmontés d'un octaèdre rhomboïdal. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et surtout dans le sulfure de carbone; ils sont fusibles à 36°,5, et cristallisent difficilement après la fusion.

Les divers réactifs agissent sur lui en formant des produits peu étudiés. (Husemann.)

ÉTHER MONOBORIQUE DU GLYCOL

Form. { Éq. : $3[C^4H^2(H^2O^2)]BO^3.3HO$.
At. : $3[C^2H^4.OH]BO^3$.

On le prépare en chauffant le glycol avec l'anhydride borique dans un autoclave, comme on l'a vu pour les éthers boriques des autres alcools.

Il est en cristaux microscopiques, fusibles à 161°-162°, insolubles dans l'éther, solubles dans le chloroforme. L'eau les décompose en glycol et acide borique. (Councler.)

GLYCOL DIFORMIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^2H^2O^4)^2$.
At. : $C^2H^4.(CHO^2)^2$.

Syn. : *Diformine du glycol.*

Formation. — 1. On chauffe le glycol avec de l'acide formique concentré, on distille ensuite à point fixe. (Henninger.)

2. On chauffe le bromure d'éthylène avec de l'alcool et du formiate de potasse, en opérant comme pour la préparation du glycol au moyen de l'acétate de potasse. Le produit distillé renferme la diformine accompagnée d'une grande quantité de glycol libre. (Lorin.)

3. Lorsqu'on chauffe l'acide oxalique et le glycol, il se produit une monoformine (?) et une diformine dont la décomposition fournit de l'acide formique : on distille et, dans le produit complexe fourni par la distillation, on isole par des rectifications faites aux environs de 174° la diformine du glycol. (Lorin.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant sans décomposition à 174°.

Chauffé à 240° en vase clos, il se dédouble en volumes égaux d'éthylène, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau (Henninger) :

$$C^4H^2(C^2H^2O^4)^2 = C^4H^4 + C^2O^4 + C^2O^2 + H^2O^2.$$

GLYCOL MONOACÉTIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.
At. : $C^2H^4.OH.C^2H^3O^2$.

Syn. : *Monoacétine du glycol.*

Formation. — 1. On fait bouillir dans un appareil à reflux 1 p. d'acétate de

potasse avec 1 p. de bromure d'éthylène dissous dans 2 p. d'alcool à 85 %; quand le dépôt de bromure de potassium cesse d'augmenter, on décante la liqueur, on chasse l'alcool par distillation et on distille le glycol monoacétique au bain d'huile. (Atkinson.)

En variant les proportions des corps réagissants, on n'obtient que du glycol accompagné seulement d'éther acétique. Ainsi on prépare directement le glycol en faisant bouillir au réfrigérant ascendant, pendant 20 heures environ, 195 gr. de bromure d'éthylène dissous dans 200 gr. d'alcool à 90 % et 102 gr. d'acétate de potasse fondu. (Demole.) (Voir ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE : *Alcools et phénols*, p. 187.)

2. On chauffe pendant 24 heures, à 200°, en tubes scellés, quantités équivalentes de glycol et d'acide acétique cristallisable, on distille et on fractionne pour recueillir ce qui passe aux environs de 180°. (Lourenço.)

3. On chauffe à 170°, pendant quelques heures, le glycol avec l'anhydride acétique; on soumet le produit de la réaction à la distillation fractionnée. (Simpson.)

Propriétés. — Il bout à 182°; il se mêle à l'eau en toutes proportions.

Chauffé avec le bromure d'éthylène et l'alcool dans certaines proportions, il se transforme en glycol. (Demole.) Le chlorure d'acétyle réagit sur lui en donnant le glycol diacétique et le glycol acétochlorhydrique. (Voir plus bas.) (Lourenço.) Chauffé avec le glycol monosodé, pendant 12 heures, à 130°-140°, il donne l'alcool diéthylénique et de l'acétate de soude (Moohs) :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol monoacétique.}} + \underbrace{C^4HNa(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol monosodé.}} = \underbrace{C^4H^2(C^4H^6O^4(H^2O^2)}_{\text{Alcool diéthylénique.}} + \underbrace{C^4H^3NaO^4.}_{\text{Acétate de soude.}}$$

GLYCOL DIACÉTIQUE

$$\text{Form.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Éq. : } C^4H^2(C^4H^4O^4)^2. \\ \text{At. : } C^2H^4.(C^2H^3O^2)^2. \end{array} \right.$$

Syn. : *Diacétine du glycol. — Diacétine éthylénique.*

Formation. — Il prend naissance, mélangé de glycol acétochlorhydrique, lorsqu'on traite le glycol monoacétique par le chlorure d'acétyle (Lourenço) :

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol monoacétique.}} + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol acétochlorhydrique.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)^2.}_{\text{Glycol diacétique.}}$$

Préparation. — 1. On mélange 100 p. de bromure d'éthylène à 180 p. d'acétate d'argent sec, en ajoutant de l'acide acétique cristallisable de façon à obtenir une pâte semi-fluide. On introduit celle-ci dans un matras à long col et on chauffe pendant plusieurs jours tant qu'il reste de l'acétate d'argent non décomposé. Alors on épuise la masse par de l'éther, on chasse celui-ci par distillation au bain-marie, et enfin on rectifie au bain d'huile à 180°-190°. (Wurtz.)

2. On chauffe à 150°-200°, au réfrigérant ascendant, une molécule de bromure d'éthylène avec une molécule d'acétate de potasse fondu; la réaction terminée, on distille et on rectifie pour séparer le bromure d'éthylène non attaqué. On doit opérer sans addition d'alcool, sinon le glycol diacétique se dédoublerait en plusieurs produits au nombre desquels figure le glycol dans la proportion de 40 à 45 pour 100 du bromure d'éthylène employé. (Demole.)

La réaction qui, dans ces deux procédés, donne naissance au glycol, est la suivante :

$$\underbrace{C^4H^2(HBr)^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} + \underbrace{2C^4H^3AgO^4}_{\text{Acétate d'argent.}} = \underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)^2}_{\text{Glycol diacétique.}} + \underbrace{2AgBr}_{\text{Bromure d'argent.}}$$

Propriétés. — Il bout à 186°-187°; sa densité à 0° est de 1,128; il se dissout à 22° dans sept fois son volume d'eau. (Wurtz.)

L'alcool à 82 °/₀ le dédouble en acide acétique, glycol monoacétique et éther acétique; s'il y a du bromure d'éthylène en excès (ce qui est le cas dans la préparation du glycol), il se fait de l'éther acétique et du glycol. (Demole.)

GLYCOL ACÉTOCHLORHYDRIQUE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl). \\ \text{At. : } C^2H^4.C^2H^3O^2.Cl. \end{cases}$$

Syn. : *Acétochlorhydrine du glycol.*

Préparation. — 1. On chauffe pendant 4 ou 5 heures, à 100°, en tubes scellés, un mélange de 1 molécule de glycol avec 1 molécule d'acide acétique cristallisable qu'on a saturé à froid de gaz chlorhydrique. On précipite le contenu des tubes par l'eau; la partie insoluble est soumise à des fractionnements pour éliminer les glycols monoacétique et monochlorhydrique formés simultanément. (Simpson.)

2. On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans le glycol monoacétique maintenu à 100°; on isole le glycol acétochlorhydrique comme ci-dessus. (Simpson.)

3. On fait réagir le chlorure d'acétyle sur le glycol.

(*a*) Si le mélange est fait à basse température, on peut sceller le tube avant que la réaction ait commencé ; alors, après avoir chauffé quelques heures, on obtient de l'eau et du glycol acétochlorhydrique; le chlorure d'acétyle agit

comme le mélange de deux acides et la réaction se fait en deux phases qui peuvent se représenter ainsi :

$$C^4H^2(H^2O^2)^2 + 2C^4H^3ClO^2 = C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl) + C^4H^4O^4 + HCl$$
$$C^4H^2(H^2O^2)^2 + C^4H^4O^4 + HCl = C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl) + 2H^2O^2.$$

(*b*) Si le mélange est fait à la température ordinaire, la réaction commence de suite, et si l'on chauffe le tube, fermé seulement après avoir laissé dégager l'acide chlorhydrique, on obtient, outre les produits précédents, le glycol monoacétique, la deuxième équation se transformant ainsi :

$$C^4H^2(H^2O^2)^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4) + H^2O^2,$$

ces différents corps sont séparés par des fractionnements successifs. (Lourenço.)

4. On remplace, dans l'expérience précédente (*b*), le glycol par le glycol monoacétique; on obtient alors simultanément le glycol diacétique :

$$\underbrace{2[C^4H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)]}_{\text{Glycol monoacétique.}} + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^4H^2(HCl)(C^4H^4O^4)}_{\text{Glycol acéto-chlorhydrique.}} + \underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)^2}_{\text{Glycol diacètique.}} + H^2O^2.$$

On lave rapidement à l'eau froide pour enlever le glycol monoacétique non attaqué, et on purifie comme précédemment. (Lourenço.)

5. On fait réagir sur le glycol monochlorhydrique :

soit l'anhydride acétique à 110° (Ladenbourg — Demole) :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + (C^4H^3O^3)^2 = C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl) + C^4H^4O^4,$$

soit le chlorure d'acétyle à la température ordinaire (Henry) :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + C^4H^3ClO^2 = C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl) + HCl.$$

6. On fait passer un courant lent d'éthylène sec dans de l'acétate de chlore, en présence d'acide acétique anhydre, en ayant soin de refroidir avec de la glace fondante. On lave le produit de la réaction à l'eau et on isole par fractionnements le glycol acétochlorhydrique (Schützenberger et Lippmann) :

$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acétate de chlore.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène}} = \underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl).}_{\text{Glycol acéto-chlorhydrique.}}$$

Ces deux dernières réactions (5 et 6) ne sont à proprement parler que des modes de formation.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau. Il bout à 145°; sa densité à 0° est de 1,1783. Il est difficilement décomposable par l'eau, même bouillante. La potasse aqueuse le change en acétate de potassium, chlorure de potassium et oxyde d'éthylène (Wurtz) :

$$\underbrace{C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl)}_{\text{Glyco lacétochlorhydrique.}} + 2KHO^2 = \underbrace{C^4H^2(H^2O^2)(-)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + C^4H^3KO^4 + KCl + H^2O^2.$$

GLYCOL ACÉTOBROMHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^4H^4O^4)(HBr)$.
At. : $C^2H^4.C^2H^3O^2.Br$.

Il se forme lorsqu'on chauffe à 100° le glycol monoacétique saturé d'acide bromhydrique. (Demole.)

Il bout à 161°-163°; il est peu soluble dans l'eau. Une solution concentrée de soude le transforme comme le glycol acétochlorhydrique en acétate de potassium, chlorure de potassium et oxyde d'éthylène.

GLYCOL ACÉTOIODHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^4H^4O^4)(HI)$.
At. : $C^2H^4.C^2H^3O^2.I$.

Il prend naissance lorsqu'on sature d'acide iodhydrique le glycol monoacétique ou un mélange d'acide acétique cristallisable et de glycol. (Simpson.)

C'est un liquide huileux qui se prend à basse température en cristaux confus. Les alcalins concentrés agissent sur lui comme sur les deux précédents.

GLYCOL ACÉTONITRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^4H^4O^4)(AzO^5HO)$.
At. : $C^2H^4.C^2H^3O^2.AzO^3$.

Préparation. — On verse peu à peu du glycol monochlorhydrique dans un mélange, fait à l'avance et refroidi, d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique, ce dernier ayant pour but de séparer le glycol acétonitrique à mesure qu'il se forme. On lave le produit brut à l'eau glacée, puis au carbonate de soude, enfin on le rectifie après l'avoir déshydraté sur du chlorure de calcium fondu. (Henry.)

Propriétés. — C'est un liquide d'une odeur éthérée piquante, d'une saveur sucrée.

Il bout à 149°-150°; densité à 21° = 1,378.

GLYCOL MONOBUTYRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)C^8H^8O^4$).
At. : $C^2H^4.OH.C^4H^7O^2$.

On chauffe à 200° molécules égales de glycol et d'acide butyrique. On le purifie comme le glycol monoacétique.

Il est insoluble dans l'eau; il bout aux environs de 220° (215°-225°). (Lourenço.)

GLYCOL DIBUTYRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^8H^6O^4)^2$.
At. : $C^2H^4.(C^4H^7O^2)^2$.

On le prépare comme le glycol diacétique, au moyen du bromure d'éthylène et du butyrate d'argent.

Il bout vers 240°; densité à 0° = 1,024. (Wurtz.)

GLYCOL BUTYROCLORHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^8H^8O^4)(HCl)$.
At. : $C^2H^4.(C^4H^7O^2).Cl$.

On le prépare comme le glycol acétochlorhydrique, en chauffant à 100 un mélange à molécules égales de glycol et d'acide butyrique, que l'on a saturé à froid de gaz chlorhydrique sec.

Il bout à 180°; densité à 0° = 1,0854. Les alcalis le dédoublent comme le glycol acétochlorhydrique. Traité par l'acétate d'argent, il donne le glycol acétobutyrique. (Simpson.)

GLYCOL ACÉTOBUTYRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^8H^8O^4)$
At. : $C^2H^4.C^2H^3O^2.C^4H^7O^2$.

1. On l'obtient par l'action du glycol acétochlorhydrique sur le butyrate d'argent. (Simpson.)

$$C^4H^2(C^4H^4O^4)(HCl) + C^8H^7AgO^4 = C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^8H^8O^4) + AgCl.$$

2. On chauffe pendant 24 heures, à 200° environ, quantités équivalentes de

glycol monoacétique et d'acide butyrique. On l'isole par des rectifications méthodiques. (Lourenço.)

3. On fait réagir, suivant la méthode générale, le chlorure de butyryle sur le glycol monoacétique, à 100°; il se forme en même temps du glycol acétochlorhydrique. (Lourenço.)

Il bout à 210°-215°.

GLYCOL MONOVALÉRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)(C^{10}H^{10}O^4)$.
At. : $C^2H^4.OH.C^5H^9O^2$.

On le prépare comme les glycols monobutyrique et monoacétique.

Il bout vers 240°. Il est insoluble dans l'eau. (Lourenço.)

GLYCOL DIVALÉRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^{10}H^{10}O^4)^2$.
At. : $C^2H^4.(C^5H^9O^2)^2$.

On le prépare comme le précédent, par l'action directe de l'acide sur le glycol, mais en employant un excès d'acide. Cette formation est difficile à réaliser.

Il bout vers 255°. Il est insoluble dans l'eau. (Lourenço.)

GLYCOL ACÉTOVALÉRIQUE

Form. { Eq. : $C^4H^2(C^4H^4O^4)(C^{10}H^{10}O^4)$
At. : $C^2H^4.C^2H^3O^2.C^5H^9O^2$.

On traite le glycol monoacétique par l'acide valérique, en opérant comme pour le glycol acétobutyrique.

Il bout vers 230°. (Lourenço.)

GLYCOL DISTÉARIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2.(C^{36}H^{36}O^4)^2$.
At. : $C^2H^4.(C^{18}H^{35}O^2)^2$.

On traite le bromure d'éthylène par le stéarate d'argent, comme on l'a fait pour le glycol diacétique en employant l'acétate d'argent. A la fin, pour séparer l'acide stéarique libre, on mélange la masse avec de la chaux hydratée avant

de procéder à l'épuisement par l'éther. La solution éthérée abandonne par évaporation spontanée des paillettes brillantes, légères, de glycol distéarique.
Il fond à 76°. (Wurtz.)

GLYCOL DIBENZOIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(C^{14}H^6O^4)^2$.
At. : $C^2H^4(C^7H^5O^2)^2$.

On le prépare exactement comme le glycol distéarique au moyen du bromure d'éthylène et du benzoate d'argent. (Wurtz.)

Lorsqu'on chauffe directement le glycol avec l'acide benzoïque, quelles que soient les proportions des corps réagissants, c'est toujours le glycol dibenzoïque qui prend toujours naissance. (Lourenço.)

Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits fusibles, à 67°. Il bout sans altération au-dessus de 360°. La potasse le dédouble en glycol et acide benzoïque. (Wurtz.)

GLYCOL BENZOCHLOHYDRIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(HCl)(C^{14}H^6O^4)$.
At. : $C^2H^4(C^7H^5O^2)Cl$.

On l'obtient comme le glycol chlorobutyrique, seulement en enlève l'excès d'acide benzoïque par l'eau bouillante ; on dissout le résidu dans l'alcool, on évapore celui-ci et l'on séche dans le vide. On peut aussi distiller en recueillant ce qui passe à 260°-270°.

GLYCOL MONOSUCCINIQUE

Form. { Éq. : $C^4H^2(H^2O^2)(C^8H^6O^8)$.
At. : $C^2H^4.OH.C^4H^5O^4$.

On chauffe à 190° environ des quantités équivalentes de glycol et d'acide succinique ; on laisse refroidir pendant vingt-quatre heures. La masse se prend en petits cristaux ; on les sépare des eaux-mères, on les chauffe à 200° pour chasser l'excès de glycol, on les laisse cristalliser par refroidissement, on les lave à l'éther.

Ils fondent au-dessous de 100° ; ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le glycol monosuccinique est un acide bibasique.
(Lourenço.)

GLYCOL DISUCCINIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq. : } C^4H^2(C^8H^6O^8)^2. \\ \text{At. : } C^2H^4(C^4H^5O^4)^2. \end{cases}$

On chauffe le glycol monosuccinique à 300°; il perd de l'eau et donne le glycol disuccinique, pendant qu'une partie de l'acide succinique est mis en liberté avec des produits de destruction du glycol. Par refroidissement on obtient une masse cristalline que l'on épuise par l'eau bouillante, dans laquelle se dissout l'acide succinique et non le glycol disuccinique; on dessèche ensuite le résidu à 160°.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par refroidissement. On ne peut le distiller sans le décomposer partiellement. (Lourenço.)

ÉTHERS DES ALCOOLS POLYÉTHYLÉNIQUES

MONOCHLORHYDRINE DIÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^4H^6O^4)(HCl)$.

Syn. : *Alcool diéthylénique monochlorhydrique*.

Formation — 1. On fait passer de l'acide chlorhydrique sec dans de l'oxyde d'éthylène maintenu à basse température au moyen d'un mélange réfrigérant; lorsque l'acide chlorhydrique cesse d'être absorbé, on distille pour séparer d'abord l'oxyde d'éthylène en excès, puis la monochlorhydrine diéthylénique et enfin les chlorhydrines polyéthyléniques qui sont les produits secondaires de la réaction. (Wurtz.)

$$2\,C^4H^2(H^2O^2)(-) + HCl = C^4H^2(C^4H^6O^4)(HCl).$$

2. On chauffe à 140°, en tubes scellés, le glycol monochlorhydrique avec l'oxyde d'éthylène. Il se forme une proportion plus grande de chlorhydrines polyéthyléniques que dans le cas précédent. (Würtz.)

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + C^4H^2(H^2O^2(-) = C^4H^2(C^4H^6O^4)(HCl).$$

3. On chauffe à 140°, pendant 32 heures, en tubes scellés, le glycol monochlorhydrique (1 mol.) avec du glycol (2 mol.). On sature ensuite le contenu des tubes par du gaz chlorhydrique sec et on le chauffe à 100° pendant 12 heures. On neutralise ce liquide par du carbonate de soude sec; il se sépare alors en plusieurs couches : la couche supérieure est desséchée sur du chlorure de calcium fondu et soumise à une série de rectifications méthodiques. On sépare ainsi les unes des autres les monochlorhydrines di, tri, et

tétra-éthyléniques qui se forment simultanément. La monochlorhydrine diéthylénique se trouve dans les fractionnements opérés entre 180° et 185°. (Lourenço.)

Propriétés. — La monochlorhydrine diéthylénique bout à 180°-185°. (Lourenço) à 190°-200°. (Wurtz.) Elle est soluble dans l'eau.

MONOBROMHYDRINE DIÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^4H^6O^4)(HBr)$.

Syn. : *Alcool diéthylénique monobromhydrique.*

C'est un des produits secondaires que l'on obtient dans la préparation de l'alcool diéthylénique, en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le glycol. On l'isole par distillation fractionnée des autres produits qui l'acompagnent en recueillant ce qui distille entre 200° et 210°, puis rectifiant. (Lourenço.)

Lorsqu'on effectue cette opération en vue d'obtenir spécialement la monobromhydrine diéthylénique, il est bon d'augmenter la proportion de bromure d'éthylène, et de chauffer moins longtemps. (Wurtz.)

DIACÉTATE DIÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^4H^2[H^2O^2][C^4H^4O^4])(C^4H^4O^4)$.

On l'obtient en chauffant pendant plusieurs jours à 100° l'anhydride acétique avec l'oxyde d'éthylène :

$$C^8H^6O^6 + 2\,C^4H^2(H^2O^2)(-) = C^4H^2(C^4H^2[H^2O^2][C^4H^4O^4])(C^4H^4O^4).$$

On distille en recueillant ce qui passe à 245°-251°; il se forme peu de produits secondaires. (Wurtz.)

Il prend également naissance en même temps que le monoacétate diéthylénique (?) et les acétates tri et tétra-éthyléniques lorsqu'on substitue dans l'opération précédente l'acide acétique cristallisable à l'anhydride acétique. La séparation de ces différents corps est très difficile à effectuer. (Wurtz.)

MONOCHLORHYDRINE TRIÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^4H^6O^4)(C^4H^2[HCl][H^2O^2])$.

Syn. : *Alcool triéthylénique monobromhydrique.*

Elle prend naissance en même temps que la monochlorhydrine diéthylénique (voir ce mot), dans l'action du glycol monochlorhydrique sur le glycol. Elle constitue les portions bouillant à 222°-232°. (Lourenço.)

MONOBROMHYDRINE TRIÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^4H^6O^4)(C^4H^2[HBr][H^2O^2])$.

Syn. : *Alcool triéthylénique monochlorhydrique.*

Elle se rencontre dans les produits secondaires de la préparation de la monobromhydrine diéthylénique qui distillent à 245°-255°. (Lourenço.)

DIACÉTATE TRIÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^4H^2[H^2O^2][C^4H^4O^4])(C^4H^2[H^2O^2][C^4H^4O^4])$.

Il se forme dans l'action de l'acide acétique sur l'oxyde d'éthylène (voir diacétate diéthylénique). C'est le produit bouillant dans le voisinage de 300°. (Wurtz.)

Il paraît se former en même temps du monoacétate triéthylénique.

MONOCHLORHYDRINE TÉTRÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^4H^6O^4)(C^4H^2[C^4H^6O^4][HCl])$.

Syn. : *Alcool tétréthylénique monochlorhydrique.*

On la sépare des chlorhydrines di et triéthyléniques (voir ces mots) en recueillant le produit des fractionnements opérés entre 262° et 272°. (Lourenço.)

DIACÉTATE TÉTRÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^4H^2[H^2O^2][C^4H^6O^4](C^4H^2[C^4H^4O^4]^2)$.

On chauffe jusqu'à 320° les dernières portions du liquide d'où on a isolé les acétates di et triéthyléniques. Le liquide visqueux noirâtre est distillé dans le vide ; on l'obtient alors parfaitement incolore : il présente la composition d'un diacétate tétréthylénique et il donne, lorsqu'on le saponifie par la baryte, l'alcool tétréthylénique. (Wurtz.)

Les éthers des alcools pentaéthylénique et hexaéthylénique ne sont pas connus.

---

§ II

ÉTHERS DES PROPYLGLYCOLS

---

1. ÉTHERS DU PROPYGLYCOL NORMAL

Éthers du glycol triméthylénique.

THER MONOCHLORHYDRIQUE $C^6H^4(H^2O^2)(HCl)$.

Syn. : *Monochlorhydrine du propylglycol.*

Préparation. — On sature le propylglycol d'acide chlorhydrique sec et on le chauffe à 100° ; on recommence une seconde fois cette opération, après quoi le liquide se prépare en deux couches : la plus légère, qui devient la plus dense par refroidissement et tombe au fond, est constituée par l'éther dibromhydrique du propylglycol normal ou bromure de propyléne normal. L'autre liquide se résout en grande partie par la distillation en monochlorhydrine du propylglycol qui passe vers 162°. On rectifie de nouveau à point fixe.

Propriétés. — Ce corps bout à 160° ; il est soluble dans 2 parties d'eau ; sa densité à 17° est de 1,131. (Reboul.)

D'après Henry, le corps décrit par Markonikow sous le nom de monochlorhydrine du glycol isopropylénique, et obtenu par combinaison du propylène

ordinaire et de l'acide hypochloreux serait identique avec la monochlorhydrine qui vient d'être décrite.

ETHER DIACÉTIQUE $C^6H^4(C^4H^4O^4)^2$.

On le prépare comme le glycol diacétique, au moyen du chlorure de propylène normal.

Il bout à 203°-204° (Géromont), à 209°-210° (Reboul); il est soluble dans 8 à 10 fois son volume d'eau. Densité à 19° = 1,070.

ÉTHERS VALÉRIQUES $C^6H^4(H^2O^2)(C^{10}H^{10}O^4)$ et $C^6H^4(C^{10}H^{10}O^4)^2$.

On les obtient mélangés, par l'action du valérate d'argent sur le bromure de propylène normal à la température de 100°.

L'éther monovalérique bout vers 260°, l'éther divalérique vers 280°. Il sont très difficiles à séparer l'un de l'autre. Ils sont insolubles dans l'eau. (Reboul.)

ÉTHER DIBENZOIQUE $C^6H^4(C^{14}H^6O^4)^2$.

On chauffe à 100°, en vase clos, le benzoate d'argent avec le bromure de propylène normal additonné d'éther.

Il est en cristaux lamelleux fusible à 53°, il reste facilement en surfusion. (Reboul.)

II. ÉTHERS DE L'ISOPROPYLGLYCOL OU GLYCOL ISOPROPYLÉNIQUE

ÉTHER MONOCHLORHYDRIQUE $C^6H^4(H^2O^2)(HCl)$.

Syn. : *Monochlorhydrine de l'isopropylglycol.*

Préparation. — 1. On sature le propylglycol d'acide chlorhydrique et on chauffeensuite à 100° pour achever la réaction. On distille ; le liquide qui a passé avant 135° est saturé par du carbonate de soude; la couche éthérée qui vient surnager est rectifiée à 127°. (Oser.)

2. On additionne peu a peu le chlorure d'allyle de trois fois son poids d'acide sulfurique concentré, on chauffe à 100° pendant vingt-quatre heures, puis on verse le liquide dans dix fois son volume d'eau et on distille. La monochlorhydrine passe aux environs de 130°; on la rectifie. (Oppenheim.)

3. On fait réagir ensemble le propylène et l'acide hypochloreux. (Markownikow.)

$$C^6H^6 + ClO,HO = C^6H^4(H^2O^2)(HCl).$$

D'après Henry, ce serait la monochlorhydrine du propylglycol normal qui prendrait ainsi naissance, car il ne donnerait pas les mêmes produits d'oxydation que la monochlorhydrine obtenue par les autres procédés, entre autres l'acide chloropropionique.

Propriétés. — Cet éther est soluble dans l'eau ; il bout à 127° ; sa densité à 0° est de 1,1302.

Le carbonate de soude ne le décompose pas à froid ; à chaud, il le transforme en oxyde de propylène ; la potasse aqueuse lui fait subir cette décomposition instantanément. (Oser.)

L'anhydride phosphorique lui enlève une molécule d'eau et donne naissance à un mélange de chlorure d'allyle et de propylène chloré (Henry) :

$$2[C^6H^4(H^2O^2)(HCl)] - 2H^2O^2 = C^6H^4(HCl) + C^6H^5Cl.$$

Chauffé avec l'oxyde de plomb, il donne de l'acide chlorhydrique, de l'acétone et de l'aldéhyde propionique. (Eltekow.)

On n'est pas d'accord sur les dérivés que ce composé fournit à l'oxydation. Ces dérivés sont différents suivant qu'on prend la monochlorhydrine préparée par tel ou tel procédé. C'est l'opinion de plusieurs chimistes que les trois procédés ci-dessus énoncés donnent des corps qui sont seulement isomériques. (Henry — Markownikow — Henninger.)

ETHER MONOBROMHYDRIQUE. $C^4H^4(H^2O^2)(HCl)$.

Syn. : *Monobromhydrine de l'isopropylglycol.*

On fait réagir l'acide bromhydrique gazeux sur l'oxyde de propylène et on distille.

Il bout à 145°-148° ; il est un peu moins soluble dans l'eau que l'éther chlorhydrique. (Markownikow.)

ÉTHER MONOIOHYDDRIQUE. $C^6H^4(H^2O^2)(HCl)$.

Syn. : *Monoiodhydrine de l'isopropylglycol.*

Il se prépare comme le précédent au moyen de l'oxyde de propylène et de l'acide iodhydrique.

Il bout à 105° sous la pression de 60mm ; il se décompose lorsqu'on essaye de le distiller à la pression ordinaire. (Markownikow.)

ÉTHER DINITRIQUE. $C^6H^4(AzO^5.HO)^2$.

Syn. : *Dinitrine du propylène.*

On ajoute peu à peu l'oxyde de propylène à l'acide azotique fumant maintenu froid. On verse le produit de la réaction dans l'eau ; il se dépose une huile incolore qui est la dinitrine. On peut encore au produit acide (mélange d'oxyde de propylène et d'acide azotique) ajouter de l'acide sulfurique concentré, la dinitrine se sépare et vient surnager le mélange ; il ne reste plus qu'à l'agiter avec de l'eau. L'acide sulfurique concentré se combinant aux éthers des glycols, on ne peut employer le mélange des deux acides tout formé d'avance. Cet éther ne se solidifie pas, même à — 18° ; il est insoluble dans l'eau ; sa densité à 5° est égale à 1,335. (Henry.)

ÉTHER CHLORONITRIQUE. $C^6H^4(AzO^5,HO)(HCl)$.

On le prépare par la méthode ordinaire de Henry en faisant tomber lente-

ment la monochlorhydrine propylénique dans le mélange d'acides sulfurique et azotique fumant.

Il bout en se décomposant partiellement à 157°-158° ; densité à 12° = 1,28.

ÉTHER DIACÉTIQUE. $C^6H^4(C^4H^4O^4)^2$

Syn. : *Diacétine du propylène. — Propylglycol diacétique.*

On l'obtient par la méthode générale de Wurtz au moyen du bromure de propylène et de l'acétate d'argent (voir *Glycol diacétique*) ; à la fin, on soumet l'éther brut à des rectifications successives en recueillant ce qui passe entre 180° et 190°.

C'est un liquide neutre, incolore, soluble dans 10 fois son volume d'eau, possédant à 0° une densité égale à 1,109 et bouillant à 186° sous la pression de 758mm. (Wurtz.)

ÉTHER DIBENZOIQUE. $C^6H^4(C^{14}H^6O^4)^2$.

Syn. : *Dibenzoate de propylène.*

On le prépare comme son isomère l'éther dibenzoïque du propylglycol normal, en chauffant le benzoate d'argent avec du bromure de propylène additionné d'éther.

C'est un liquide visqueux, incristallisable, bouillant à 240° sous une pression de 10-12mm. (Friedel et Silva.)

---

§ III

ÉTHERS DES BUTYLGLYCOLS

De tous les butylglycols isomériques que permet de prévoir la théorie, quatre seulement sont connus, et encore n'a-t-on préparé qu'un petit nombre de leurs éthers.

I. ÉTHERS DU BUTYLGLYCOL PRIMAIRE SECONDAIRE

Dérivé du bromure de butylène normal.

ÉTHER DIBROMHYDRIQUE. $C^8H^6(HBr)^2$.

C'est le bromure d'éthyle-vinyle bouillant à 166°. (Le Bel et Greene.) (Voir *Carbures d'hydrogène*, p. 275.)

ÉTHER ÉTHYLCHLORHYDRIQUE. $C^8H^6(HCl)(C^4H^6O^2)$.

C'est l'éther dichloré ($C^8H^8Cl^2O^2$) dans lequel on a remplacé Cl par C^4H^5 en faisant réagir sur lui le zinc-éthyle. Il bout à 141°. Densité = 0,9735. (Lieben.) Traité par l'alcoolate de sodium, il donne le corps suivant :

ÉTHER DIÉTHYLIQUE. $C^8H^6(C^4H^6O^2)^2$. Point d'ébullition : 147°. (Lieben.)

II. ÉTHERS DU BUTYLGLYLCOL BI-SECONDAIRE

Dérive du bromure de butylène ordinaire.

ÉTHER MONOCHLORHYDRIQUE. $C^8H^6(H^2O^2)(HCl)$.

Préparation. — On fait réagir l'acide hypochloreux sur le diéthylidène provenant de l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure butylique secondaire. Le produit brut de la réaction est traité par l'acide sulfureux pour détruire l'excès d'acide hypochloreux, et distillé pour séparer le mercure qui aurait pu entrer en dissolution (en agitant le chlore avec l'oxyde jaune de mercure dans la préparation de l'acide hypochloreux) : il faut avoir soin de séparer préalablement une huile insoluble dans l'eau qui est un chlorure de butylène. La monochlorhydrine distille avec de l'eau ; on l'en sépare par des rectifications. On peut aussi précipiter le mercure par le carbonate de potasse, neutraliser l'excès de celui-ci par de l'acide nitrique, et extraire la monochlorhydrine par l'éther que l'on chasse ensuite par distillation.

Propriétés. — L'action de l'amalgame de sodium donne naissance à l'alcool butylique secondaire. (Lieben.)

ÉTHER DICHLORHYDRIQUE. $C^8H^6(HCl)^2$.

C'est le bromure de diéthylidène $C^8H^8Cl^2$ bouillant à 158°. (Voir *Carbures d'hydrogène*, p. 275.)

ÉTHER DIACÉTIQUE. $C^8H^6(C^4H^4O^4)^2$.

On le prépare comme le glycol diacétique au moyen du bromure de butylène ordinaire.

Il bout vers 200°. (Wurtz).

III. ÉTHERS DE L'ISOBUTYLGLYCOL PRIMAIRE TERTIAIRE

ÉTHER MONOCHLORHYDRIQUE. $C^8H^6(H^2O^2)(HCl)$.

Il prend naissance, comme le composé correspondant du butylglycol bisecon-

daire, par fixation d'acide hypochloreux sur l'isobutylène obtenu au moyen de la potasse alcoolique et de l'iodure d'isobutyle.

Il bout à 128°-130°; il fournit à l'oxydation par l'acide azotique un acide chloroisobutyrique bouillant à 190° environ avec décomposition partielle. (Henry.)

ÉTHER DIBROMHYDRIQUE. $C^8H^6(HBr)^2$.

C'est le bromure d'isobutylène bouillant à 148°-149°. (Voir *Carbures d'hydrogène*, p. 275.)

---

§ IV

ÉTHERS DES AMYLGLYCOLS

On ne connaît que ceux de l'amylglycol découvert par Wurtz et dérivé de l'amylène ordinaire ou triméthyléthylène.

ÉTHER MONOCHLORHYDRIQUE. $C^{10}H^8(H^2O^2)(HCl)$.

Formation. — 1. Il se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'amylglycol correspondant, mais sa séparation est très difficile. (Bauer.)

2. On peut l'obtenir en agitant fréquemment, pendant plusieurs semaines, de l'amylène avec de l'eau oxygénée en solution chlorhydrique et aussi concentrée que possible. On l'extrait de ce mélange au moyen de l'éther. (Carius.)

$$C^{10}H^{10} + 2HO^2 + HCl = C^{10}H^8(H^2O^2)(HCl) + H^2O^2$$

Préparation. — A une solution d'acide hypochloreux renfermant 1 à 2 p. 100 de cet acide avec un peu d'oxyde de mercure pour empêcher le dégagement de chlore, on ajoute peu à peu de l'amylène pris en quantité équivalente; on agite fréquemment le mélange; la combinaison est terminée quand l'odeur d'acide hypochloreux a disparu. On filtre, on précipite par l'hydrogène sulfuré le mercure dissous, on neutralise par le carbonate de soude et on enlève le glycol monochlorhydrique en épuisant le liquide au moyen de l'éther. Celui-ci est chassé par distillation et le résidu, déshydraté par exposition dans le vide sec, est rectifié. (Carius.)

Propriétés. — C'est un liquide peu mobile, incolore, assez soluble dans l'eau. Il bout à 155° environ. Traité par la potasse, il donne l'oxyde d'amylène $C^{10}H^{10}O^2$.

ÉTHER DINITRIQUE. $C^{10}H^8(AzO^5HO)^2$.

On le prépare comme le propylglycol dinitrique. (Henry.)

ÉTHER CHLORHYDRONITRIQUE. $C^{10}H^8(HCl)(AzO^5,HO)$.

On le prépare comme le propylglycol chlorhydronitrique. (Henry.)
Les deux corps précédents ne peuvent être distillés sans décomposition.

ÉTHER DIACÉTIQUE. $C^{10}H^8(C^4H^4O^4)^2$.

Préparation. — On fait réagir peu à peu le bromure d'amylène sur l'acétate d'argent délayé dans l'acide acétique cristallisable ; cette réaction s'effectue à la température ordinaire en dégageant une quantité de chaleur considérable. On distille en recueillant tout ce qui passe au-dessus de 200°.

Propriétés. — Il se décompose facilement au contact des alcalis en amylglycol et acide acétique. On l'obtient presque toujours mélangé de l'éther monoacétique, ainsi que l'indiquent les analyses des produits bouillant à 200° (Wurtz.)

ÉTHER ACÉTOCHLORHYDRIQUE. $C^{10}H^8(HCl)(C^4H^4O^4)$.

On fait réagir directement l'acétate de chlore sur l'amylène, comme on l'a fait pour l'éthylglycol chlorhydroacétique de Schützemberger et Lippmann.
En soumettant le produit brut de la réaction à la distillation fractionnée dans le vide (à la pression de 4^mm^), on sépare trois liquides qui offrent une composition se rapprochant des formules $C^{10}H^8(HCl)(C^4H^4O^4)$ — $C^{10}H^8(HCl)(C^4H^3ClO^4)$ — $C^{10}H^8(HCl)(C^4H^2Cl^2O^4)$, et qui bouillent sous cette pression ; le premier à 85°, le deuxième à 102°, le troisième à 140°. (Prudhomme.)

ÉTHER DIBENZOIQUE. $C^{10}H^8(C^{14}H^6O^4)^2$.

On le prépare comme le propylglycol dibenzoïque.
Il forme de grandes lames incolores, brillantes, solubles dans l'alcool et l'éther, et fusibles à 125°. (Mayer.)

---

§ V

ÉTHERS DES HEXYLGLYCOLS

On n'a préparé jusqu'à présent que trois hexylglycols, savoir :
L'hexylglycol dérivé du bromure d'hexylène normal. (Wurtz.)
Le dihydrate de diallyle. (Wurtz.)
La pinacone.

I. ÉTHERS DE L'HEXYLGLYCOL

ÉTHER DIACÉTIQUE. $C^{12}H^{10}(C^4H^4O^4)^2$.

On fait réagir sur l'acétate d'argent délayé dans l'acide acétique le bromure d'hexylène, par le procédé général de Wurtz. Le liquide privé d'éther et d'acide acétique par distillation est soumis à la distillation fractionnée. On en retire de 200° à 220° l'hexylglycol diacétique qu'on rectifie une seconde fois.

Il bout à 215°-220° ; densité à 0° = 1,014 ; il est insoluble dans l'eau. (Wurtz.

II. ÉTHERS DU DI-HYDRATE DE DIALLYLE

ÉTHERS ACÉTIQUES

On délaye dans l'éther de l'acétate d'argent, on y ajoute une quantité équivalente de diiodhydrate de diallyle et on abandonne à lui-même ce mélange pendant vingt-quatre heures. On ajoute de nouvel éther, on filtre et on distille. Il passe d'abord de l'éther, puis du diallyle régénéré et on recueille à part ce qui passe de 190° à 250°; le produit est purifié par des distillations fractionnées. On isole ainsi :

1° Un éther monoacétique $C^{12}H^{10}(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$ bouillant à 210°.

2° Un éther diacétique $C^{12}H^{10}(C^4H^4O^4)$ bouillant à 225°-230°, et dont la densité à 0° est de 1,009.

Les liquides sont insolubles dans l'eau. Ils sont très facilement saponifiables par les alcalis en acide acétique et dihydrate de diallyle ou pseudoglycol hexylénique. (Wurtz.)

III. ÉTHERS DE LA PINACONE

Les éthers de la pinacone sont inconnus. L'emploi des méthodes ordinaires d'éthérification conduit à des produits chlorés, bromés, etc., dont la constitution n'est pas connue, ou à l'anhydride de la pinacone, la pinacoline, dont il est très difficile d'opérer la séparation.

§ VI

ÉTHERS DES GLYCOLS OCTYLÉNIQUES

On ne connaît qu'un seul glycol octylénique préparé par de Clermont au moyen du bromure d'octylène, par la méthode générale de Wurtz.

ÉTHER MONOCHLORHYDRIQUE. $C^{16}H^{14}(H^2O^2)(HCl)$.

Préparation. — On agite l'octylène avec une solution d'acide hypochloreux renfermant 3 à 4 p. 100 d'acide. On chasse l'excès d'octylène en chauffant le liquide à 125°, pendant qu'on y fait un courant d'acide carbonique ; on l'épuise, après refroidissement, en l'agitant avec de l'éther ; on chasse celui-ci par évaporation et on soumet le résidu à la distillation fractionnée. En employant une solution plus étendue d'acide hypochloreux, on obtient un liquide offrant la composition d'une monochlorhydrine heptylinique ; mais il est plutôt probable que, par suite d'une oxydation secondaire, il se forme un produit moins chargé en carbone et en hydrogène que le monochlorhydrine octylénique et qui s'y mélange en petite proportion.

Propriétés. — C'est un liquide mobile, jaunâtre, d'une odeur camphrée ; il est insoluble dans l'eau ; il se décompose à la distillation ; sa densité est de 1,003 à 0° et de 0,987 à 31°.

Chauffé à 180°, en vase clos, avec de la potasse caustique et très peu d'eau, il fournit de l'oxyde d'octylène :

$$C^{16}H^{14}(H^2O^2)(HCl) + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^{16}H^{14}(H^2O^2)(-).$$

(P. de Clermont.)

ETHER DIACÉTIQUE. $C^{16}H^{14}(C^4H^4O^4)^2$.

On le prépare comme tous ses analogues par la méthode générale de Wurtz, en partant du bromure d'octylène.

C'est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau. Il bout vers 247° ; densité à 0° = 0,990, à 16° = 0,976. (P. de Clermont.)

ÉTHER ACÉTOCHLORHYDRIQUE $C^{16}H^{14}(C^4H^4O^4)(HCl)$.

Préparation. — On l'obtient par l'action de l'acétate de chlore sur l'octylène.

$$C^{16}H^{16} + C^4H^3ClO^4 = C^{16}H^{14}(HCl)(C^4H^4O^4).$$

On verse peu à peu l'octylène étendu de 3 fois son poids d'acide acétique

cristallisable dans de l'acétate de chlore étendu de 5 fois son poids d'acide acétique anhydre (c'est-à-dire dans de l'anhydride acétique saturé au quart d'acide hypochloreux anhydre); on a soin de refroidir énergiquement au moyen d'un mélange de glace et de sel. On met en liberté l'éther dissous à la faveur de l'acide acétique par l'affusion d'une grande quantité d'eau saturée de chlorure de calcium. L'éther vient surnager; on le soumet à des distillations fractionnées pour le séparer des autres produits chlorés qui se forment en vertu de réactions secondaires.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur aromatique, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il bout à 225°; densité à 0° = 1,026, à 18° = 1,011.

Il est très difficilement saponifiable. Chauffé pendant quarante heures à 180°, en vase clos, avec la potasse alcoolique, il fournit l'oxyde d'octylène.

$$C^{16}H^{14}(HCl)(C^4H^4O^4) + 2KHO^2 = C^{16}H^{16}O^2 + KCl + C^4H^3KO^4 + H^2O^2.$$

(P. de Clermont.)

§ II. ÉTHERS DES GLYCOLS NON SATURÉS

§ I

ÉTHERS DU GLYCOL CROTONYLÉNIQUE

En faisant bouillir l'érythrite pendant 6 heures avec 2 à 3 fois son poids d'acide formique (D = 1,185), puis distillant à 190°-200° pour chasser l'excès d'acide formique, on obtient un résidu qui se prend par refroidissement en une masse radiée dont la composition se rapproche de celle de la diformine de l'érythrite $C^8H^2(H^2O^2)^2(C^2H^2O^4)^2$. C'est en réalité un mélange de plusieurs formines dont une seule a été isolée, c'est la tétraformine $C^8H^2(C^2H^2O^4)^4$, fusible à 150°. Celle-ci, soumise à une température de 210°-220°, se décompose en un grand nombre de produits qui sont : l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'érythrite $C^8H^{10}O^8$, un de ses anhydrides l'érythrane $C^8H^8O^6$, un isomère de l'aldéhyde crotonique $C^8H^6O^2$, le crotonylène C^8H^6, et la monoformine $C^8H^4(H^2O^2)(C^2H^2O^4)$ d'un nouveau glycol, le crotonyléne-glycol $C^8H^8O^4 = C^8H^4(H^2O^2)^2$.

Ce glycol fournit :

Une monoformine. — $C^8H^4(H^2O^2)(C^2H^2O^4)$ bouillant vers 192°-193°, dont

nous avons indiqué plus haut la préparation et qui donne par saponification le crotonylène-glycol.

Une diacétine $C^8H^4(C^4H^4O^4)^2$ obtenue au moyen du crotonylène-glycol et de l'acide acétique anhydre, et qui bout à 202°-203°. (Henninger.)

§ II

ÉTHERS DE LA TERPINE

ÉTHER DICHLORHYDRIQUE $C^{20}H^{16}(HCl)^2$.

ÉTHER D.BROMHYDRIQUE $C^{20}H^{16}(HBr)^2$.

ÉTHER DIIODHYDRIQUE $C^{20}H^{16}(HI)^2$.

Voir. Carbures d'hydrogène. *Dichlorhydrate, dibromhydrate, diiodhydrate, de terpilène*, p. 698 et 699.

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{20}H^{16}(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.

On chauffe en vases clos équivalents égaux de terpine et d'acide acétique anhydre, pendant 30 ou 40 heures, à la température de 140°. La terpine en excès se sépare par refroidissement; la partie liquide est agitée avec de l'eau, puis avec une solution alcaline et enfin desséchée sur du chlorure de calcium. Cette réaction donne lieu à des formations secondaires de terpinol et d'hydrocarbures divers. Pour les éliminer on distille dans le vide; ce qui passe à 140°-150° sous une pression de 20^{mm}, présente une composition très voisine de celle d'un éther monoacétique de la terpine $C^{20}H^{16}(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.) (Oppenheim.)

§ III

ÉTHERS DU GLYCOL PHTALIQUE

ÉTHER DIACÉTIQUE $C^{16}H^6(C^4H^4O^4)^2$.

On le prépare en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'alcool phtalique. Il fond à 57°. Il se décompose à la distillation.
(Hessert.)

§ IV

ÉTHERS DU GLYCOL TOLLYLÉNIQUE

(Éthers du glycol paraxylénique.)

EHTHER MONOÉTHYLIQUE $C^{16}H^6(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$.

On l'obtient en chauffant, pendant une heure, à 100° au réfrigérant ascen-

dant, le chlorure de tollylène avec la potasse alcoolique. On chasse l'alcool par distillation, on épuise avec l'eau pour enlever le chlorure de potassium, puis avec l'éther qui dissout l'éther monoéthylique on évapore la solution éthérée et on rectifie le résidu.

$$C^{16}H^{8}Cl + KHO^{2} + C^{4}H^{5}KO^{2} = C^{16}H^{6}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2}) + 2KCl.$$

C'est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à 250°-252°. (Grimaux.)

ÉTHER DIACÉTIQUE. $C^{16}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

On le prépare en chauffant en tubes scellés, à 150°, pendant 2 heures, le chlorure de tollylène et l'acétate de potassium dissous dans l'alcool. On précipite par l'eau, on redissout dans l'éther la partie qui se sépare et on évapore la solution éthérée.

Il constitue des cristaux fusibles à 47°, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. (Grimaux.)

ÉTHER MONOBENZOIQUE. $C^{16}H^{6}(H^{2}O^{2})(C^{14}H^{6}O^{4})$.

En remplaçant dans l'opération précédente l'acétate par le benzoate de potassium et en chauffant à 100° pendant 24 heures, on n'obtient que le monobenzoate.

Ce sont de longues aiguilles fines, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 73°-74°. (Grimaux.)

Les éthers dichlorhydrique $C^{16}H^{6}(HCl)^{2}$ et dibromhydrique $C^{16}H^{6}(HBr)^{2}$ sont identiques avec les chlorure et bromure de tollylène $C^{16}H^{8}Cl^{2}$ et $C^{16}H^{8}Br^{2}$ (Xylène ou méthyltoluène bichloré, bibromé). (Grimaux — Lauth et Grimaux.)

§ V

ÉTHERS DU GLYCOL STYROLÉNIQUE

(Éthers du phénylglycol.)

ÉTHER DIACÉTIQUE. $C^{16}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

On l'obtient par l'action du chlorure d'acétyle sur le phénylglycol.

C'est un liquide oléagineux qui n'a pu être solidifié.

ÉTHER DIBENZOIQUE. $C^{16}H^{6}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

On l'obtient comme le précédent à l'aide du chlorure de benzoïle.

Il est en fines aiguilles blanches, fusibles à 96°-97°, sublimables sans décomposition. (Wachendorff et Zincke.)

§ VI

ÉTHERS DES GLYCOLS XYLÉNIQUES

Voir : ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE, Carbures d'hydrogène, *Chlorures et bromures ortho et méta-xyléniques.* (Colson.)

VII

ÉTHERS DES GLYCOLS STILBÉNIQUES

On connaît deux glycols isomériques $C^{28}H^{12}(H^2O^2)^2$ dérivés tous deux du stilbène et qui prennent simultanément naissance dans l'hydrogénation de l'aldéhyde benzoïque : ce sont l'hydrobenzoïne et l'iso-hydrobenzoïne. Les éthers de ces deux isomères s'accompagnent généralement dans l'acte de l'éthérification.

ÉTHERS DE L'HYDROBENZOINE

ÉTHER CARBONIQUE $C^{28}H^{10}(C^2O^6)$.

On chauffe l'éther chlorocarbonique avec le dérivé sodé de l'hydrobenzoïne obtenu en traitant par l'amalgame de sodium la solution de ce corps dans la benzine.

Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 125°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Wallach.)

ÉTHER MONOACÉTIQUE. $C^{28}H^{10}(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.

On chauffe à 180° l'hydrobenzoïne avec l'acide acétique cristallisable.

Il constitue de longues aiguilles fusibles à 84°, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

ÉTHER DIACÉTIQUE. $C^{28}H^{10}(C^4H^4O^4)^2$.

On traite à froid l'hydrobenzoïne par le chlorure d'acétyle; ou bien on chauffe le bromure de stilbène avec l'acétate d'argent; dans ce dernier cas il se forme simultanément l'éther diacétique de l'isohydrobenzoïne.

Il se présente en prismes clinorhombiques fusibles à 134°, peu solubles dans l'alcool froid.

ÉTHER MONOBENZOIQUE. $C^{28}H^{10}(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)$.

On le prépare en chauffant l'hydrobenzoïne à 160° avec 3 fois son poids d'an-

hydride benzoïque. Le produit brut est neutralisé par du carbonate de soude et traité par l'eau chaude qui enlève l'excès d'hydrobenzoïne et l'excès d'acide benzoïque à l'état de benzoate. On épuise alors par l'éther qui ne dissout que le monobenzoate d'hydrobenzoïne, tandis que le dibenzoate qui se forme en même temps reste dans le résidu. On évapore l'éther qui l'abandonne sous forme de fines aiguilles fusibles à 160°-161°.

ÉTHER DIBENZOIQUE. $C^{28}H^{10}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

On l'extrait des résidus de l'opération précédente par épuisement au moyen de l'alcool chaud. On peut encore chauffer le bromure de stilbène avec du benzoate d'argent; il se forme alors en même temps l'éther isomérique de l'isohydrobenzoïne.

Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 247°, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, beaucoup plus solubles dans l'alcool bouillant.

ÉTHERS DE L'ISOHYDROBENZOINE

Dans la préparation des éthers de l'hydrobenzoïne, il se forme toujours une certaine quantité des éthers correspondants de l'isohydrobenzoïne; ces composés isomériques se ressemblent beaucoup et sont parfois fort difficiles à séparer à cause de leurs propriétés très voisines; ils ne sont guère différenciés que par leur point de fusion notablement moins élevé.

L'*éther carbonique* $C^{28}H^{10}(C^{2}H^{2}O^{6})$ se prépare comme celui de l'hydrobenzoïne en chauffant l'éther chlorocarbonique avec le dérivé sodé de l'isohydrobenzoïne que l'on obtient en traitant ce corps dissous dans l'éther par l'amalgame de sodium.

On peut le préparer directement de la façon suivante qui dispense de la préparation préalable de l'isohydrobenzoïne. On dissout dans l'éther absolu de l'aldéhyde benzoïque et de l'éther chlorocarbonique ; on y ajoute peu à peu un excès d'amalgame de sodium, on chauffe quelques heures au réfrigérant à reflux, puis on filtre chaud. Le carbonate d'isohydrobenzoïne cristallise par refroidissement. Dans cette réaction on n'obtient pas de carbonate d'hydrobenzoïne.

L'éther carbonique de l'isohydrobenzoïne cristallise en prismes monocliniques fusibles à 110°. Il ne se dissout en quantités notables que dans l'alcool, l'éther et la benzine bouillants. Il est saponifié rapidement par la potasse alcoolique, lentement par l'eau bouillante, en acide carbonique et isohydrobenzoïne. (Wallach.)

L'*éther monoacétique* forme une grande partie du produit brut qu'on obtient en chauffant les acétates de potassium ou d'argent avec le bromure de stilbène. Il fond à 87°-88°.

L'*éther diacétique* se prépare en chauffant le corps précédent avec l'anhy-

dride acétique, ou en faisant réagir le chlorure acétique sur l'isohydrobenzoïne. Il se distingue de son isomère par son point de fusion situé à 117°-118°, et par sa plus grande solubilité dans l'alcool froid.

L'éther monobenzoïque se forme dans la préparation de l'éther monobenzoïque de l'hydrobenzoïne. Il fond à 130° et se dissout facilement dans l'alcool froid.

L'éther dibenzoïque prend naissance, lui aussi, dans la préparation de son isomère l'éther dibenzoïque de l'hydrobenzoïne. Il fond à 155°-156°. On le sépare de celui-ci en mettant à profit sa moindre solubilité dans l'éther et l'alcool froids; il est moins soluble dans ces véhicules que l'éther monobenzoïque. (Fittig et Ammaunn — Forst et Zincke — Limpricht et Schwanert.)

§ VIII

ÉTHERS DE LA BENZOPINACONE

Ces éthers ne sont pas connus jusqu'à présent.

§ IX

ÉTHERS DU GLYCOL $C^{44}H^{10}(H^2O^2)^2$.

En traitant le β naphtol par le chloroforme en présence de la soude, on obtient, en même temps qu'un aldéhyde $C^{22}H^8O^4$, un glycol ayant pour formule $C^{44}H^{14}O^4$. (Rousseau.)

Ce glycol fournit un certain nombre d'éthers dont l'étude est due à G. Rousseau.

ÉTHER MONOCHLORHYDRIQUE $C^{44}H^{10}(H^2O^2)(HCl) + HCl + 3H^2O^2$.

On chauffe ce glycol pendant plusieurs heures, en tubes scellés, à 150°-160° avec 15 ou 20 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant; les cristaux qui se déposent par refroidissement sont purifiés par une seconde dissolution dans une solution d'acide chlorhydrique, ils sont ensuite essorés et séchés : ils ont alors pour formule $C^{44}H^{16}(H^2O^2)(HCl) + HCl + H^2O^2$. En les faisant recristalliser dans l'acide acétique leur formule devient $C^{44}H^{10}(H^2O^2)(HCl) + C^4H^4O^4$.

Ces cristaux s'altèrent lentement à l'air.

La potasse alcoolique le transforme en éther éthylique; l'alcool bouillant

en un anhydride $C^{44}H^{10}(H^2O^2)(—)$, l'hydrogène naissant en alcool monoatomique $C^{44}H^{14}O^2$.

ÉTHER MONOBROMHYDRIQUE $C^{44}H^{10}(H^2O^2)(HBr) + HBr + 3H^2O^2$.

On le prépare en chauffant le glycol à 100°, à l'air libre, avec un grand excès d'acide bromhydrique. Les cristaux qui se forment pendant le refroidissement sont essorés et séchés dans le vide sec.

Ses propriétés sont les mêmes que celles de l'éther chlorhydrique.

Il forme avec le brome un éther bibromé $C^{44}H^{10}(H^2O^2)(HBr)Br^2$.

ÉTHER MONOIODHYDRIQUE.

En chauffant le glycol avec de l'acide iodhydrique (solution bouillant à 127°), il prend naissance un éther monoiodhydrique biiodé $C^{44}H^{10}(H^2O^2)(HI)I^2$.

ÉTHER MONOSULFURIQUE $C^{44}H^{10}(H^2O^2)(S^2H^2O^8) + S^2H^2O^8 + H^2O^2$.

On chauffe pendant une heure au bain-marie 1 partie de glycol avec 5 parties d'acide sulfurique à 66° B.; on opère ensuite comme pour l'éther chlorhydrique.

ÉTHER DINITRIQUE $C^{44}H^{10}(AzO^5,HO)^2$.

On chauffe le glycol avec de l'acide azotique ($D = 1,2$) jusqu'à la température d'ébullition ; on filtre sur de l'amiante et par refroidissement l'éther cristallise.

ÉTHER DIACÉTIQUE $C^{44}H^{10}(C^4H^4O^4)^2$.

On chauffe le glycol au réfrigérant ascendant avec 8 ou 10 fois son poids d'acide acétique anhydre, on verse dans l'eau le produit de la réaction et on fait recristalliser dans la benzine bouillante la matière pâteuse qui se sépare.

Il fond à 192°,5.

ÉTHER PROPREMENT DIT. $C^{44}H^{12}O^2$.]

Ce corps est plutôt l'anhydride du glycol; il joue vis-à-vis de lui, tant par son mode de formation, que par ses propriétés de reproduire d'autres éthers en se combinant avec les acides, le rôle que joue l'oxyde d'éthylène vis-à-vis du glycol ordinaire.

On l'obtient par déshydratation du glycol $C^{44}H^{14}O^4$: soit en chauffant celui-ci avec le perchlorure de phosphore ou les hydracides, soit en décomposant ses éthers par l'alcool bouillant (sauf l'éther iodhydrique et l'éther acétique). On le purifie par cristallisation dans la benzine bouillante.

Il fond à 198°,5.

ÉTHER ÉTHYLIQUE.

Il ne paraît pas avoir été obtenu dans un état de pureté parfaite, en faisant réagir la potasse alcoolique ou l'éthylate de sodium sur la monochlorhydrine ou la monobromhydrine de ce glycol ; le corps que l'on obtient, fusible à 144°, n'est pas homogène.

(G. Rousseau.)

CHAPITRE IV

ÉTHERS DES ALCOOLS TRIATOMIQUES

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul alcool triatomique dont la fonction et la constitution soient parfaitement établies, c'est la glycérine.

§ I

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE

HISTORIQUE.

Les notions actuellement admises sur la constitution des corps gras naturels et sur le rôle respectif de la glycérine et des acides gras qui les composent sont dues entièrement à Chevreul et à Berthelot.

Dans ses remarquables *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, Chevreul montra l'analogie qui existe entre les corps gras neutres et les éthers composés, et par suite entre la glycérine et l'alcool. Cette analogie s'est révélée à lui par les phénomènes de la saponification, phénomènes de tout point comparables aux dédoublements des éthers composés, tant par les conditions qui les provoquent et les accompagnent, que par la nature des produits formés. Parmi les preuves les plus concluantes, et c'est là une marque merveilleuse de perspicacité, il cita le fait fondamental de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres dans leur saponification, fait qui a été vérifié plus tard et généralisé par Dumas et Boullay dans leur travail sur les éthers.

Après avoir isolé les uns des autres par l'analyse immédiate les principes neutres et définis dont le mélange en proportions indéfinies forme les corps gras neutres, il résuma ses interprétations sous forme des deux hypothèses suivantes :

« Ou bien la stéarine, l'oléine, la butyrine, etc., sont formées d'oxygène, de carbone et d'hydrogène dans des proportions telles, qu'une portion de leurs

éléments représente un acide gras fixe ou volatil, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente de la glycérine; ou bien la stéarine, l'oléine, etc., sont des espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe ou volatil, et de glycérine anhydre, constitution analogue à celle des éthers. »

Ce dernier point de vue a été depuis développé et vérifié de plus en plus. Pelouze[1], Redtenbacher[2], préparèrent les acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, et Berzélius[3] les acides tartroglycériques.

On doit à Pelouze et Gélis[4], ainsi qu'à Duffy[5], les premiers essais de reproduction des corps gras naturels. Mais les premiers effectuèrent la combinaison de l'acide butyrique et de la glycérine en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique, et le corps qu'ils obtinrent était probablement une butyrine impure ou une sulfobutyrine ou une chlorhydrobutyrine. Le second montra que la quantité de stéarine qui en se saponifiant forme 1 équivalent d'acide stéarique ne perd que 2 équivalents de carbone pour former de la glycérine, mais il ne sut pas en tirer cette conclusion importante que la quantité de stéarine qui fournit par saponification 3 équivalents d'acide stéarique perd en même temps 6 équivalents de carbone pour former de la glycérine, et que par conséquent 1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine.

C'est à Berthelot[6] que revient cet honneur d'avoir montré que la glycérine pouvait donner naissance à trois séries distinctes de combinaisons neutres et devait, pour se saturer complètement, se combiner à 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 3 molécules d'eau, d'avoir en un mot découvert des alcools triatomiques.

FORMATION. — PRÉPARATION

Les éthers de la glycérine formés par les oxacides, et notamment ceux formés par les acides organiques, se préparent en général en faisant réagir l'acide sur un excès de glycérine (éthers à 1 équivalent d'acide) ou la glycérine sur un excès d'acide (éthers à 3 équivalents d'acide); les éthers intermédiaires (éthers à 2 équivalents d'acide) accompagnent souvent les éthers à 1 ou à 3 équivalents d'acide dans les réactions qui leur donnent naissance; leur séparation est d'ailleurs assez difficile.

On prépare les éthers d'hydracides en faisant réagir le perchlorure ou le perbromure de phosphore sur la glycérine et dans quelques cas particuliers en traitant directement la glycérine par l'hydracide.

Les éthers mixtes se préparent au moyen d'un éther chlorhydrique et de l'alcool sodé correspondant.

Enfin, on en obtient un très grand nombre par double décomposition en partant d'un éther mono, di, ou tri-chlorhydrique de la glycérine.

1. Pelouze, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [2], t. LXIII, p. 19.
2. Redtenbacher, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLVII, p. 113.
3. Berzélius, *C. rendus annuels des travaux de Chimie* (1847), p. 260.
4. Pelouze et Gélis, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3], t. X, p. 455.
5. Duffy, *Quarterly Journ. of the Chim. Soc.*, t. V, p. 309.
6. Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. XLI, p. 216.

ÉTHERS FORMÉS PAR LES ALCOOLS

On les obtient par double décomposition entre un éther de la glycérine et l'alcool sodé correspondant. On les isole soit en soumettant le produit de la réaction à la distillation fractionnée, soit en le traitant par l'eau. Dans ce dernier cas, ou bien on recueille l'éther mixte qui se sépare, ou bien s'il est soluble dans l'eau, on sature la dissolution de carbonate de potasse et alors il vient surnager ce liquide dans lequel il est insoluble.

MONOMÉTHYLGLYCÉRINE $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^2H^4O^2)$.

On chauffe à 100° la monochlorhydrine avec l'alcool méthylique sodé.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl) + C^2H^3NaO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^2H^4O^2) + NaCl.$$

Elle est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau. Elle bout vers 215°, sa densité à 20° est de 1,10.

(Prunier.)

MONOÉTHYLGLYCÉRINE $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$.

On fait réagir en vase clos, à 200°, l'alcoolate de sodium sur la monochlorhydrine glycérique.

$$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(HCl) + C^4H^5NaO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^6O^2) + NaCl.$$

Ce composé bout à 225°-230°.

(Reboul.)

DIÉTHYLGLYCÉRINE $C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$.

On la prépare comme l'éther précédent en partant de la dichlorhydrine.

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl) + 2C^4H^5NaO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2) + NaCl.$$

(Reboul.)

On peut encore chauffer à 100° la glycérine avec le bromure d'éthyle et la potasse. (Berthelot.)

Elle bout à 191°-195°; sa densité est de 0,92.

TRIÉTHYLGLYCÉRINE $C^6H^2(C^4H^6O^2)^3$.

On chauffe à 120°, pendant quelques heures, la chlorhydrodiéthyline avec l'alcoolate de sodium ; on distille pour enlever l'alcool, on lave le résidu à l'eau, on rectifie l'huile qui vient surnager.

$$C^6H^2(HCl)(C^4H^6O^2)^2 + C^4H^5NaO^2 = C^6H^2(C^4H^6O^2)^3 + NaCl.$$

Elle bout à 185° environ. (180°-190°.)

(Reboul et Lourenço.)

Ces éthers servent à préparer les éthers chlorhydroéthyliques au moyen du perchlorure de phosphore.

ISOAMYLGLYCÉRINE $C^6H^2(H^2O^2)^2(C^{10}H^{12}O^2)$.

Elle prend naissance par la réaction de l'eau à 100° sur l'éther monoamylique du glycide.

$$C^6H^2(-)(H^2O^2)(C^{10}H^{12}O^2) + H^2O^2 = C^6H^2(H^2O^2)^2(C^{10}H^{22}O^2).$$

Elle bout à 260°-262°; sa densité à 20° est de 0,98.
(Reboul.)

DIISOAMYLGLYCÉRINE $C^6H^2(H^2O^2)(C^{10}H^{12}O^2)^2$.

On traite la dichlorhydrine par l'alcool amylique sodé.
Elle bout à 272°-274°; densité à 9° = 0,907.
(Reboul.)

ÉTHYLAMYLGLYCÉRINE $C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(C^{10}H^{12}O^2)$.

Elle prend naissance dans l'action de l'amylchlorhydrine sur l'alcoolate de sodium.

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^{10}H^{12}O^2) + C^4H^5NaO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)(C^{10}H^{12}O^2) + NaCl.$$

Elle bout à 238°-240°.
(Reboul.)

MONOALLYLGLYCÉRINE $C^6H^2(H^2O^2)^2(C^6H^6O^2)$.

Elle se forme lorsqu'on additionne d'acide chlorhydrique le mélange d'acide oxalique et de glycérine destiné à la préparation de l'alcool allylique; on l'extrait alors des résidus de la préparation de cet alcool.

Elle bout vers 240° avec décomposition partielle; elle se dissout dans 2 à 3 fois son volume d'eau; sa densité à 0° est de 1,1160.
(Tollens.)

TRIALLYLGLYCÉRINE $C^6H^2(C^6H^6O^2)^3$.

On fait réagir l'iodure d'allyle sur la glycérine en présence de potasse.
Elle bout vers 232°.
(Berthelot et de Luca.)

ÉTHER GLYCÉRIQUE $C^6H^2(C^6H^8O^6)$.

Syn. : *Éther glycérylique*.

Ce composé remarquable, découvert par Berthelot, représente de la glycérine dans laquelle les trois molécules d'eau sont remplacées par une molécule de glycérine triatomique. Il est comparable à l'éther ordinaire dérivé de

l'alcool éthylique et prend naissance en vertu du même mécanisme par l'action de la potasse sur un éther haloïde de la glycérine.

Formation. — Préparation. — 1. Rappelons que l'éther éthylbromhydrique chauffé en vase clos pendant un mois à 125° avec de la potasse aqueuse, ou pendant 8 à 10 heures avec la potasse alcoolique, donne naissance à l'éther éthyléthylique.

$$2C^4H^4(HBr) + 2KHO^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2KBr + H^2O^2.$$
$$C^4H^4(HBr) + C^4H^6O^2 + KHO^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + KBr + H^2O^2.$$

De même ici, l'iodhydrine chauffée en vase clos pendant 120 heures à 100°, donne l'éther glycérique; sa formation s'explique d'une manière semblable, soit par l'action directe de la potasse, soit par la formation initiale de la glycérine, puis par la réaction simultanée de la potasse et de cette glycérine sur le restant de l'iodhydrine.

L'iodhydrine employée par Berthelot était le composé obtenu en chauffant à 100°, pendant 40 heures, la glycérine saturée de gaz iodhydrique : elle avait pour formule $C^{12}H^{11}IO^6$. On peut l'envisager soit comme une combinaison de monoiodhydrine avec la glycérine $C^6H^2(HI)(H^2O^2)^2 + C^6H^8O^6 - 2H^2O^2 = C^{12}H^{11}IO^6$. soit comme une combinaison d'épiiodhydrine et de glycérine $C^6H^2(HI)(H^2O^2(-)$ $+ C^6H^8O^6 - H^2O^2 = C^{12}H^{11}IO^6$. La réaction peut se représenter par l'équation suivante :

$$C^{12}H^{11}IO^6 + KHO^2 = C^6H^2(C^6H^8O^6) + KI + H^2O^2.$$

(Berthelot.)

L'éther glycérique prend aussi naissance :

2. Dans la déshydratation de la glycérine, lorsqu'on la distille sur du chlorure de calcium fondu. (Zotta.)

3. Dans la préparation de l'alcool allylique au moyen de la glycérine et de l'acide oxalique; c'est un produit secondaire de la réaction. (Gegerfeldt-Tollens.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, visqueux, miscible en toutes proportions à l'eau, l'alcool, l'éther. Il bout à 170°-172° (Gegerfeldt), à 171°-172° (Zotta.) Densité à 16° = 1,16.

Un contact prolongé à 0° avec l'acide iodhydrique fournit de la glycérine et de l'iodure d'isopropyle. (Silva.) Il se combine violemment au brome pour former de la dibromhydrine. (Zotta.)

ÉTHERS FORMÉS PAR LES ACIDES MINÉRAUX

On a exposé au chapitre des alcools les motifs pour lesquels un certain nombre de chimistes considèrent la glycérine comme un alcool deux fois primaire et une fois secondaire; partant de ces principes, on doit admettre relativement aux trois types de composés que peut fournir cet alcool :

1° Que les composés de la formule $C^6H^2(A)^3$ dans laquelle A représente soit de l'eau soit un acide ne peuvent exister que sous une modification, et de fait on ne connaît qu'une glycérine, qu'une trichlorhydrine, qu'une triacétine.

2° Que les composés de la formule $C^6H^2(A)^2(B)$ forment deux variétés isomériques; ce fait est vérifié dans le cas particulier des monochlorhydrines $C^6H^2(H^2O^2)^2(HCl)$, et dans celui des dichlorhydrines et des dibromhydrines $C^6H^2(HCl)^2(H^2O^2)$ et $C^6H^2(HBr)^2(H^2O^2)$; on les désigne par les lettres α et β.

3° Que les dérivés de la formule $C^6H^2(A)(B)(C)$ peuvent exister sous trois variétés isomériques; ainsi l'on connaît trois chlorhydrobromhydrines $C^6H^2(H^2O)^2$ (HCl)(HBr).

α MONOCHLORHYDRINE $C^6H^2(H^2O^2)^2(HCl)$.

Formation. — Elle prend naissance :

1° Lorsqu'on chauffe la glycérine avec l'acide chlorhydrique à 100° (Berthelot); elle est accompagnée de son isomère β. (Hanriot.)

2° Lorsqu'on chauffe l'épichlorhydrine avec l'eau à 120°. (Hanriot.)

Préparation. — On sature la glycérine d'acide chlorhydrique sec, puis on la chauffe en tubes scellés, pendant 100 heures, au bain-marie. Le liquide est alors soumis dans le vide à une température de 100° aussi longtemps qu'il distille quelque chose : cette manipulation a pour but d'enlever l'eau et principalement l'acide chlorhydrique, qui, aux températures supérieures à 100° polymérise la glycérine et détermine la combinaison de la monochlorhydrine avec la glycérine en donnant naissance à des composés polyglycériques. Ensuite on distille à feu nu sous une pression de 18 à 20^{mm} de mercure : on fractionne les produits de l'opération en employant un appareil Lebel et Henninger à boules épaisses et un appareil double pour ne pas interrompre l'opération qui doit être conduite le plus rapidement possible. On sépare ainsi deux produits bouillant sous cette pression réduite l'un à 139°, et l'autre à 146°; le premier est la monochlorhydrine α et constitue la majeure partie du produit, le second est la monochlorhydrine β qui n'existe qu'en proportion beaucoup plus faible. (Hanriot.)

Propriétés. — La monochlorhydrine α est un liquide incolore, sucré, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; ce dernier véhicule peut servir à déceler des traces d'eau ou de glycérine en donnant un liquide non homogène. Sa densité à 0° est de 1,338. Elle bout sans altération à 139° sous la pression de 18 à 20^{mm}; à la pression ordinaire elle subit une légère décomposition.

L'hydrogène naissant la transforme en propylglycol de Wurtz bouillant à 188°. Celui-ci a été isolé par Hanriot; Lourenço qui avait découvert cette réaction avait opéré sur une monochlorhydrine brute, mélange des deux isomères.

Oxydée par le permanganate de potasse, elle donne l'acide α chlorolactique. (Hanriot.)

Éthylmonochlorhydrine $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^4H^6O^2)$.

Formation. — 1. On chauffe à 180° l'épichlorhydrine avec de l'alcool absolu. (Reboul.)

$$C^6H^2(-)(H^2O^2)(HCl) + C^4H^6O^2 = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^4H^6O^2).$$

2. Réciproquement on chauffe le glycide éthylique avec l'acide chlorhydrique sec. (Reboul.)

$$C^6H^2(-)(H^2O^2)(C^4H^6O^2) + HCl = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^4H^6O^2).$$

Propriétés. — Elle bout à 188° (Reboul), à 183°-185° (Henry). Les alcalis la transforment en glycide éthylique.

Diéthylchlorhydrine $C^6H^2(HCl)(C^4H^6O^2)^2$.

Formation. — On ajoute peu à peu du perchlorure de phosphore (1 éq.) à la diéthyline (1 éq.), on lave avec une solution de carbonate de potasse et on rectifie à deux reprises.

$$C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^6O^2)^2 + PCl^5 = C^6H^2(HCl)(C^4H^6O^2)^2 + HCl + PCl^3O^2.$$

Propriétés. — Elle bout à 184°; densité à 17° = 1,005. L'alcoolate de sodium la transforme en triéthyline.
(Reboul et Lourenço.)

Isoamylchlorhydrine $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^{10}H^{12}O^2)$.

Formation. — 1. On sature le glycide amylique d'acide chlorhydrique sec.

$$C^6H^2(-)(H^2O^2)(C^{10}H^{12}O^2) + HCl = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^{10}H^{12}O^2).$$

2. Réciproquement on chauffe l'épichlorhydrine avec l'alcool amylique anhydre.

$$C^6H^2(-)(H^2O^2)(HCl) + C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^{10}H^{12}O^2)$$

Propriétés. — Elle bout à 235°; densité à 20° = 1,0.

β MONOCHLORHYDRINE. $C^6H^2(HCl)(H^2O^2)^2$.

Préparation. — 1. On a vu plus haut (V. *α monochlorhydrine*) sa préparation au moyen de l'acide chlorhydrique et de la glycérine, ainsi que sa séparation d'avec son isomère par distillation dans le vide. (Hanriot.)

2. Antérieurement, Henry l'avait obtenue en fixant l'acide hypochloreux sur l'alcool allylique.

$$C^6H^6O^2 + ClOHO = C^6H^2(H^2O^2)(HCl.)$$

On agite l'alcool allylique avec une solution d'acide hypochloreux préparée au moyen du chlore et de l'oxyde jaune de mercure en présence de l'eau;

quand l'odeur de l'acide hypochloreux a disparu, on évapore la liqueur et on épuise le magma au moyen de l'alcool éthéré; celui-ci est évaporé; le résidu est repris de nouveau par l'alcool éthéré qu'on chasse par distillation; enfin le résidu de cette dernière opération est soumis au fractionnement dans le vide. (Henry.)

Propriétés. — Elle bout à 146° sous la pression de 18 à 20^{mm}. Sa densité à 0° est de 1,328.

ÉTHYLMONOCHLORHYDRINE.

C'est sans doute une éthylchlorhydrine se rapportant à la β monochlorhydrine qui a été obtenue par Henry en substituant dans l'opération précédente l'éther éthylallylique à l'alcool allylique.

$$C^6H^4(C^4H^6O^2) + ClO,HO = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(C^4H^6O^2).$$

Elle bout vers 230°.
(Henry.)

α **DICHLORHYDRINE** $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)^2$.

Formation. — 1. On chauffe la glycérine avec un excès d'acide chlorhydrique à 100°. (Berthelot.)
2. On sature l'épichlorhydrine, ou glycide chlorhydrique, d'acide chlorhydrique sec et on distille. (Henry.)

$$C^6H^2(-)(H^2O^2)(HCl) + HCl = C^6H^2(H^2O^2)(HCl)^2.$$

3. On combine le chlorure d'allyle avec l'acide hypochloreux. Ici la dichlorhydrine α n'est que le produit secondaire de la réaction, il se forme principalement l'isomère β. (Henry.)
4. On fait réagir le chlorure de soufre sur la glycérine; c'est même le procédé de préparation le plus avantageux. (Carius.)

Préparation. — Dans une fiole de 2 litres munie d'un réfrigérant ascendant, chauffée au bain d'eau salée et renfermant 800 gr. de glycérine privée d'eau par exposition à une température de 195°, on verse petit à petit 2 kilogrammes de chlorure de soufre en agitant constamment. Au bout de 7 à 8 heures de chauffe, on laisse refroidir, on ajoute 2 ou 3 fois le volume d'éther, on agite, on filtre et on distille d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, ensuite à feu nu : le rendement est environ de 85 pour 100. (Carius.)

Propriétés. — Elle bout à 176°-178° d'après certains chimistes, à 174° d'après d'autres; sa densité à 16° est de 1,396; elle est soluble à 19° dans 9 fois son volume d'eau.

Traitée par l'hydrogène naissant, elle se transforme en alcool isopropylique (Lourenço — Buff); par le sodium en alcool allylique. (Hübner et Muller.)

L'oxygène naissant (bichromate de potasse et acide sulfurique) fournit de l'acide chloracétique; une oxydation plus énergique donne la dichloracétone symétrique. (Markowvikow — Hörmann.) Chauffée à 100°-110° avec du brome et des traces d'eau, elle fournit d'après Grimaux et Adam un hydrate d'acétone chlorotribromée et d'après Claus et Lindhorst un hydrate d'acétone dichlorodibromée; à plus haute température il se forme de la tribromochloracétone. L'anhydride phosphorique la transforme en dichloropropylène ou épidichlorhydrine β. La potasse solide donne naissance à l'épichlorhydrine.

β DICHLORHYDRINE. $C^6H^2(HCl^2)^2(H^2O^2)$.

Elle est identique avec le chlorure de l'alcool allylique bouillant à 182°. (Voir : *Alcool allylique*.)

Nous ajouterons seulement qu'elle forme le produit principal de la réaction de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'allyle, et son isomère le produit secondaire. (Henry.)

D'après Hübner et Müller, on pourrait, de la dichlorhydrine préparée par le procédé de Berthelot (glycérine et acide chlorhydrique), séparer les deux isomères α et β par un procédé identique à celui qui a été suivi par Hanriot pour la séparation des deux monochlorhydrines.

Éthyldichlorhydrine $C^6H^2(C^4H^6O^2)(HCl)^2$.

On fait réagir le chlore sur l'éther éthylallylique. (Voir ce mot.)

Elle bout à 165°.

TRICHLORHYDRINE. $C^6H^2(HCl)^3$.

Formation. — Elle prend naissance dans plusieurs circonstances, mais accompagnée de divers chlorures de propylène chlorés avec lesquels elle est isomérique, et de plusieurs composés chlorés supérieurs [1].

1. Lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'iodure d'allyle (Oppenheim) ou d'isopropyle (Linnemann) ou sur l'hydrure de propylène. (Berthelot.)

2. Lorsqu'on chauffe à 140° le chlorure de propylène avec le chlorure d'iode sec. (Friedel et Silva.)

Préparation. — On mélange 5 vol. de glycérine desséchée à 170° avec 4 vol. d'acide acétique cristallisable; on sature ce mélange d'acide chlorhydrique et on distille à 150°; ce qui ne distille pas à cette température est de la dichlorhydrine. Après l'avoir neutralisée et séchée sur du chlorure de calcium, on la chauffe avec un poids équivalent de perchlorure de phosphore, on distille et le produit distillé, après avoir été agité avec une liqueur alcaline et desséché sur du chlorure de calcium, est rectifié vers 155°. (Berthelot.)

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 158° (Carius), à 155° (Berthelot); sa densité à 0° est de 1,41 et à 15° de 1,417.

1. Voir Carbures d'hydrogène, p. 245.

Chauffée à 160°-170°, pendant trente à quarante heures, en présence de l'eau, elle régénère la glycérine et l'acide chlorhydrique. Traitée par la potasse, elle donne l'épidichlorhydrine, par l'alcoolate de sodium la triéthyline, par une solution alcoolique de sulfure de potassium la trisulfhydrine.

α **MONOBROMHYDRINE.** $C^6H^2(H^2O^2)^2(HBr)$.

Préparation. — On mélange peu à peu et en refroidissant, 500 gr. de bromure de phosphore à 500 gr. de glycérine ; au bout de 24 heures on distille jusqu'à ce que la masse se boursoufle. Le produit distillé est un mélange d'acroléine, d'épibromhydrine, de monobromhydrine, de dibromhydrine et de divers autres produits bromés : la séparation de tous ces corps est une opération délicate et compliquée. La majeure partie de la monobromhydrine et de la dibromhydrine restant dans le résidu de la distillation, on délaye celui-ci dans l'eau, on sature le liquide avec du carbonate de potasse et on l'épuise par de l'éther. On chasse celui-ci par évaporation et on soumet le résidu à des distillations fractionnées opérées sous un vide de 0,010^{mm}. Vers 180° passe la monobromhydrine ; au-dessus la dibromhydrine qu'on peut alors redistiller à la pression ordinaire. (Berthelot et de Luca.)

Propriétés. — Elle bout à 180° sous une pression de 0,010^{mm}, elle est facilement saponifiée par la potasse aqueuse.

DIÉTHYLBROMHYDRINE. $C^6H^2(C^4H^6O^2)^2(HBr)$.

Elle prend naissance dans la réaction du tribromure de phosphore sur la diéthyline.

Elle bout à 195°-205°. Densité à 8° = 1,258. (Henry.)

Veley a décrit une monobromhydrine bouillant à 160° sous la pression de 0,060^{mm}, ne se dissolvant pas dans l'eau et devenant fluorescente au bout de quelques mois. Il la prépare en faisant passer un courant d'acide bromhydrique sec dans la glycérine anhydre jusqu'à saturation, lavant le liquide à la potasse concentrée et rectifiant à basse pression.

α **DIBROMHYDRINE.** $C^6H^2(H^2O^2)(HBr)^2$.

Elle prend naissance par l'action du brome sur l'éther glycérique (Zotta) ou sur la glycérine. (Barth.)

On la prépare en même temps que la monobromhydrine. (Voir plus haut.)

Elle bout à 219° ; sa densité à 18° est égale à 2,02-2,10.

Un courant de gaz ammoniac donne naissance à la base $C^{12}H^{12}BrAzO^4$, l'ammoniaque alcoolique à la glycéramine $C^6H^9AzO^4$. (Berthelot.)

β **DIBROMHYDRINE.** $C^6H^2(HBr)^2(H^2O^2)$.

C'est le bromure de l'alcool allylique. (Voir *Alcool allylique*).

Méthyldibromhydrine $C^6H^2(HBr)^2(C^2H^4O^2)$.

On fait réagir le brome sur l'éther méthylallylique.

Elle bout à 185°. Chauffée avec la potasse concentrée elle se décompose en acide bromhydrique et éther méthylbromoallylique $C^6H^4(C^2H^3BrO^2)$. (Henry.)

Éthyldibromhydrine $C^6H^2(HBr)^2(C^4H^6O^2)$.

Elle prend naissance comme la méthyldibromhydrine par l'action du chlore sur l'éther éthylallylique.

Elle bout à 195°-195°. Sous l'influence de l'amalgame de sodium elle régénère l'éther éthylallylique. (Henry.)

TRIBROMHYDRINE $C^6H^2(HBr)^3$.

Syn. : *Tribromure d'allyle. — Isotribromhydrine.*

Préparation. — On traite l'iodure d'allyle par une fois et demie son poids de brome.

On introduit l'iodure d'allyle dans un matras à long col qu'on place dans un mélange réfrigérant. On ajoute le brome par petites portions et on laisse déposer du jour au lendemain. Le liquide est séparé des cristaux d'iode qui se sont formés, puis lavé à la potasse, déshydraté et distillé. Le produit distillé est accompagné de produits de décomposition ; on le soumet à un nouveau traitement analogue au premier et on le rectifie entre 210° et 220°. Enfin on le solidifie en le soumettant à la température de 0° et on essore les cristaux pour enlever les eaux mères toujours souillées de quelques produits de décomposition. (Wurtz.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, neutre, bouillant à 217°-218° et se solidifiant au-dessous de 10°. Soumis à une solidification lente, il forme des prismes brillants, fusibles à 16°. Sa densité est de 2,407 à 10° et de 2,436 à 23°.

Chauffée en vase clos à 100° avec l'ammoniaque alcoolique, la tribromhydrine se transforme en dibromoallylamine. Chauffée à 120°-125° avec de l'acétate d'argent délayé dans l'acide acétique cristallisable, elle donne naissance à la triacétine qui, saponifiée, régénère la glycérine. (Wurtz). Traitée par la potasse solide elle donne les deux épidibromhydrines isomériques, et par la potasse alcoolique l'éther éthylpropargylique.

Berthelot a décrit un isomère de la tribromhydrine. Il le prépare en distillant un mélange de dibromhydrine ou d'épibromhydrine avec du perbromure de phosphore. Le produit de la réaction traité par l'eau, puis distillé, fournit : 1° entre 175° et 180° une tribromhydrine $C^6H^2(HBr)^3$; 2° vers 210° un hydrate de tribromhydrine $C^6H^2(HBr)^3,H^2O^2$.

Cette tribromhydrine est lentement décomposée par l'eau, rapidement par l'oxyde d'argent à 100°; traitée par la potasse solide, elle donne comme son isomère l'épidibromhydrine.

La théorie ne prévoit qu'une seule tribromhydrine et néanmoins on admet

l'isomérie de ces deux substances : seraient-elles identiques ? c'est une question qui nécessiterait une étude nouvelle.

Les éthers iodhydriques de la glycérine sont moins connus que les éthers chlorhydriques et bromhydriques. L'action de l'acide iodhydrique sur la glycérine donne naissance à des produits mal définis.

MONOIODHYDRINE $C^6H^2(HI)(H^2O^2)(H^2O^2)$.

On chauffe la monochlorhydrine avec de l'iodure de potassium en poudre. C'est un liquide non distillable, dont la densité à 15° est égale à 2,15. (Reboul.)

DICHLORHYDRINE $C^6H^2(HI)(H^2O^2)$.

On chauffe la dichlorhydrine au bain d'eau salée avec un peu plus de deux molécules d'iodure de potassium; on obtient ainsi une huile jaunâtre insoluble dans l'eau, non distillable, se concrétant entre — 16° et — 20°; densité à 19°=2,4; elle se décompose spontanément au bout d'un certain temps. (Claus.)

CHLORHYDROBROMHYDRINES. $C^6H^2(HCl)(HBr)(H^2O^2)$.

Les trois isomères possibles sont connus; elles possèdent même point d'ébullition et même densité.

α. **Chlorhydrobromhydrine.** — On chauffe l'épichlorhydrine avec l'acide bromhydrique ou l'épibromhydrine avec l'acide chlorhydrique. (Reboul.)

Elle bout à 197°; densité à 12° = 1,740. Elle fournit par oxydation la chlorobromoacétone; traitée par la potasse concentrée, elle donne du bromure de potassium et de l'épichlorhydrine. (Henry.)

β. **Chlorhydrobromhydrine.** — On fait réagir l'acide hypobromeux sur le chlorure d'allyle.

Elle bout à 197° ; densité à 11° = 1,759. Par oxydation elle fournit l'acide bromochloropropionique. (Henry.)

γ. **Chlorhydrobromhydrine.** — On combine le bromure d'allyle à l'acide hypochloreux.

Elle bout à 197°; densité à 9° = 1,7461. Elle donne par oxydation l'acide chlorobromopropionique. (Henry.)

ÉTHYLCHLORHYDROBROMHYDRINE $C^6H^2(C^4H^6O^2)(HCl)(HBr)$.

On chauffe l'épichlorhydrine avec le bromure d'éthyle à 200°. Elle bout à 186°-188°. (Reboul et Lourenço.)

CHLORHYDROIODHYDRINES $C^6H^2(HCl)(HI)(H^2O^2)$.

On en connaît deux isomères.

α. **Chlorhydroiodhydrine.** — On fait réagir l'acide chlorhydrique sec sur l'épiiodhydrine ou l'acide iodhydrique sec sur l'épichlorhydrine.

Elle bout à 226° ; densité à 10° = 2,06 ; elle est insoluble dans l'eau et décomposable par les alcalis en acide iodhydrique et épichlorhydrine. (Reboul.)

β. **Chlorhydroiodhydrine.** — On combine directement le chlorure d'iode à l'alcool allylique. (Henry.)

MÉTHYLCHLORHYDROIODHYDRINE $C^6H^2(C^2H^4O^2)HCl)(HBr)$.

Elle prend naissance dans l'action du chlorure d'iode sur l'éther méthylallylique.

Elle bout à 195°-196°. (Silva.)

DICHLORHYDROIODHYDRINE $C^6H^2(HCl)(HCl)(HBr)$.

On mélange le perchlorure de phosphore avec la chlorhydroiodhydrine et on distille. On peut encore unir directement le chlorure d'iode au chlorure d'allyle.

Elle bout vers 205° ; densité à 9° = 2,0476. (Henry.)

BROMHYDROHYDROIODHYDRINE $C^6H^2(HBr)(HI)(H^2O^2)$.

On fait réagir l'acide iodhydrique sur l'épibromhydrine. C'est un liquide fort instable et qui se décompose spontanément. (Reboul.)

CHLORHYDROBROMHYDROIODHYDRINE $C^6H^2(HCl)(HBr)(HI)$.

C'est un liquide doué de propriétés fort peu définies ; il est insoluble dans l'eau, non distillable sans décomposition ; sa densité à 9° est de 2,325.

Il prend naissance par l'union du chlorure d'iode avec le bromure d'allyle, et par la réaction du perchlorure de phosphore sur la bromhydroiodhydrine ou du perbromure de phosphore sur la chlorhydroiodhydrine. (Henry.)

SULFHYDRINES. Syn. : *Thioglycérines.* $C^6H^2(H^2O^2)^2(H^2S^2)$ — $C^6H^2(H^2O^2))(H^2S^2)^2$ — $C^6H^2(H^2S^3)^3$.

En faisant réagir la monochlorhydrine, la dichlorhydrine ou la trichlorhydrine sur 2, 4, 6 molécules de sulfhydrate de potassium, on obtient respectivement la *monosulfhydrine* $C^6H^2(H^2O^2)^2(H^2S^2)$ ou monothioglycérine, la *disulfhydrine* $C^6H^2(H^2O^2)(H^2S^2)^2$ ou dithioglycérine, et la *trisulfhydrine* $C^6H^2(H^2S^2)^3$ ou trithioglycérine.

Préparation. — On dissout le sulfhydrate de potassium dans l'alcool, on ajoute peu à peu à cette solution chauffée au bain-marie la chlorhydrine correspondante ; la réaction est assez rapide ; lorsqu'elle est terminée on sépare le chlorure de potassium, on évapore les liqueurs alcooliques, on lave le résidu avec une solution saturée de sel marin et on le dessèche dans le vide sec (Carius.)

Propriétés. — Ces trois éthers n'offrent pas de propriétés bien caractéristiques. Ils possèdent une consistance huileuse et une odeur de mercaptan; ils sont insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'éther, solubles en toutes proportions dans l'alcool. Ils ne peuvent être distillés sans décomposition; leur densité à la températnre de 15° varie de 1,2 à 1,3.

Oxydés par l'acide azotique à 1,2 de densité étendu de son volume d'eau, ils donnent des éthers glycérisulfureux isomériques.

Ils se combinent aux oxydes de mercure et de plomb et forment avec eux, par double décomposition, des mercaptides amorphes, blancs dans le cas du mercure, jaunes dans le cas du plomb, et fusibles au-dessous de 100°.

La monosulfhydrine donne $C^6H^2(H^2O^2)^2(HHgS^2)$ et $C^6H^2(H^2O^2)^2(HPbS^2)$.
La disulfhydrine — $C^6H^2(H^2O^2)(HHgS^2)^2$ et $C^6H^2(H^2O^2)(HPbS^2)^2$.
La trisulfhydrine — $C^6H^2(HHgS^2)^3$ et $C^6H^2(HPbS^2)^3$. (Carius.)

MONONITROGLYCÉRINE $C^6H^2(AzO^5.HO)(H^2O^2)^2$.

On l'obtient par la réaction du glycide sur l'acide nitrique. On étend l'acide nitrique ordinaire de dix fois son poids d'eau et on y ajoute peu à peu une quantité équivalente de glycide. Le liquide s'échauffe; lorsqu'il est refroidi, on le sature par du carbonate de soude et on évapore le mélange presqu'à siccité. On épuise ce résidu par de l'éther renfermant une petite quantité d'alcool. L'éther, par évaporation, abandonne un liquide sirupeux que l'on purifie par de nouvelles dissolutions dans l'éther.

La mononitroglycérine est un liquide jaunâtre, non distillable sans décomposition. Chauffée, elle s'enflamme spontanément, mais elle ne paraît pas détoner par le choc. (Hanriot.)

La dinitroglycérine $C^6H^2(AzO^5HO)^2(H^2O^2)$ n'est pas connue.

TRINITROGLYCÉRINE $C^6H^2(AzO^5HO)^3$.

La trinitroglycérine a été préparée pour la première fois à Turin en 1847 par Sobrero qui l'appela *pyroglycérine ou glycérine fulminante* et constata ses propriétés explosibles et toxiques. C'est un ingénieur suédois, Nobel, qui le premier la prépara industriellement en grand et fit connaître tout le parti qu'on peut en tirer comme substance explosible. Sa formule et sa constitution ont été établies par Williamson.

Préparation. — La plupart des procédés publiés en France et à l'étranger se réduisent à ceci : on fait réagir plus ou moins lentement des mélanges en proportions diverses d'acide sulfurique et d'acide nitrique, faits à l'avance et refroidis, sur de la glycérine plus ou moins concentrée, en ayant soin d'agiter constamment et de refroidir avec le plus grand soin : on met fin à la réaction en versant le produit brut dans une grande quantité d'eau, on sépare la nitroglycérine, on la lave avec de l'eau et on la dessèche dans le vide. (Sobrero, Nobel, Kopp, de Vrij, Mowbray, Liebe, Champion.)

Ces procédés ont l'inconvénient de dégager une quantité considérable de chaleur; celle-ci détruit une partie de la nitroglycérine et peut devenir en certains points le foyer d'une décomposition qui s'étend brusquement à toute la masse en donnant lieu à des accidents épouvantables.

On suit actuellement le procédé de Boutmy et Faucher, qui est l'application d'un procédé général de transformation des alcools en éthers nitriques, procédé qui a été indiqué par Champion.

On prépare d'abord de l'acide sulfoglycérique en traitant, à la température de 30°, la glycérine par trois fois son poids d'acide sulfurique à 66° B. D'un autre côté on prépare un mélange à poids égaux d'acide sulfurique à 66° B et d'acide nitrique à 48° B. Quand ces deux liquides sont bien refroidis, on les mélange de manière à réaliser les proportions suivantes (ou très voisines) :

Glycérine	100
Acide nitrique.	280
Acide sulfurique	600

L'élévation de température est alors limitée à 10° ou 15° au plus ; en effet, la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau de constitution de la glycérine n'entre plus en jeu, et, la réaction s'effectuant plus lentement, la chaleur dégagée peut plus aisément se dissiper. Au bout de 24 heures seulement la combinaison peut être regardée comme totale; on peut alors séparer facilement la trinitroglycérine qui vient surnager, la laver avec de l'eau, et la sécher soit dans le vide sec, soit à une température de 30°-40°. (Boutmy et Faucher.)

Propriétés. — La trinitroglycérine, à la température ordinaire, est un liquide jaune ambré, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool chaud que froid; elle possède une saveur sucrée, brûlante et aromatique; sa densité à 15° est égale à 1,60. Soumise à un froid de — 2° elle cristallise en longs prismes. Dans cet état elle paraît perdre une grande partie de ses propriétés explosibles : coïncidence qui a permis à Nobel de mener à bonne fin ses expériences, la température de la Suède étant, là où il opérait, inférieure à 4° pendant une grande partie de l'année. Cependant, d'après certains chimistes, ce serait le contraire qui aurait lieu, elle détonerait plus facilement lorsqu'elle est à l'état solide. Elle est très stable lorsqu'elle a été soigneusement purifiée, sinon elle se décompose spontanément avec formation d'acide oxalique et d'acide glycérique, si la décomposition est lente; si la décomposition est rapide il y a formation de différents produits gazeux qui peuvent donner lieu à des explosions. Sa tension de vapeur dans le vide est à 15° de 5 millimètres, à 85° de 27 millimètres, à 100° de 30 millimètres. Par le choc, par des secousses répétées, par l'application brusque d'une température de 257°, elle détone avec une violence inouïe.

La potasse aqueuse la décompose complètement à chaud en acide azotique et glycérine. (Williamson.) Les acides sulfurique ou azotique concentrés, seuls ou mélangés, la décomposent également avec formation de produits de destruction. (Champion.) Dissoute dans l'éther et soumise à un courant d'hydrogène

sulfuré elle est décomposée avec abondant dépôt de soufre. (De Vriji.) Traitée par l'acide iodhydrique à une température inférieure à 90° elle fournit de la glycérine du bioxyde d'azote et de l'eau (Mills) :

$$C^6H^2(AzO^5.HO)^3 + 9HI = C^6H^8O^6 + 3AzO^2 + 5H^2O^2 + 9I.$$

La formation de la trinitroglycérine, à partir de la glycérine et de l'acide azotique, exige 13 000 cal. Ce chiffre relativement faible montre que l'acide et la glycérine ont conservé toute leur énergie, et explique la décomposition si facile de la nitroglycérine ainsi que les effets redoutables de cette décomposition.

L'analyse de la trinitroglycérine a été faite par plusieurs procédés indirects :

1° On dose l'acide azotique provenant de la saponification effectuée par la potasse. (Williamson.)

2° On décompose avec de l'acide sulfurique concentré, dans un appareil spécial, entièrement plein de mercure, une quantité égale au plus à 0gr,35; on mesure le volume de bioxyde d'azote formé. (Sauer et Ador.)

3° On fait détoner 6 milligrammes au plus dans un eudiomètre très résistant au moyen de l'ébranlement produit par la combinaison du gaz de la pile sous l'influence de l'étincelle. Les gaz dégagés offrent la composition moyenne suivante :

C^2O^4	45,72
AzO^2	20,36
Az	33,92
Total	100,00

(L'Hôte.)

Applications. — Étendue en couche mince dans un vase ouvert et chauffée lentement elle s'enflamme et brûle avec production de vapeurs nitreuses. Si au contraire elle est enflammée par un choc ou à l'aide d'une amorce fulminante elle devient un des agents de détonation les plus puissants que l'on connaisse, celui qui produit par son explosion le plus grand volume gazeux : un volume de nitroglycérine fournit 1100 à 1200 fois son volume de gaz ramenés à 0° et à 710 millimètres de pression; un gramme fournit par sa combustion 1600 petites calories. (Sarrau et Vielle.) Aussi, ses effets brisants l'ont-ils fait abandonner complètement comme poudre de guerre et réserver aux travaux de mine. Primitivement on l'employait en nature, on l'introduisait dans les trous de mine ou dans les fissures de rochers et on l'enflammait avec une mèche terminée par une amorce fulminante. Mais les dangers que présentaient son maniement et surtout son transport, car il suffisait des cahots de la route pour la faire détoner, obligèrent à renoncer à son emploi. On songea d'abord à la dissoudre dans l'alcool méthylique, car en dissolution elle ne détone plus, et à la précipiter ensuite par affusion d'eau; mais ce procédé, pour plusieurs raisons, n'était pas efficace dans la pratique.

Nobel, en 1867, eut alors une idée qui fut couronnée de succès et fit entrer la nitroglycérine dans la pratique industrielle sous la forme de *dynamite.* On donne ce nom à une substance pulvérulente qu'on prépare en imprégnant une

matière siliceuse particulière, très friable et très poreuse (Kieselguhr ou tripoli naturel), de 3 fois son poids de trinitroglycérine [1]. Ses effets sont ainsi de beaucoup atténués et son maniement devient moins dangereux.

La trinitroglycérine est vénéneuse, ses vapeurs causent de violentes céphalalgies et l'accoutumance ne se produit qu'à la longue. Elle a été employée en thérapeutique sous le nom de *glonoïne*. Pour éviter les dangers que présente son emploi on la dissout dans l'alcool amylique; ainsi préparée, elle ne peut plus se séparer de ce dissolvant, car si l'on dissout ce mélange dans l'alcool, l'affusion d'eau dans une pareille dissolution sépare l'alcool amylique, lequel entraîne la nitroglycérine avec lui. (Tanret.)

CHLORHYDRODINITRINE $C^6H^2(HCl)(AzO^5.HO)^2$.

On verse par petites portions et en agitant vivement, de la monochlorhydrine dans un mélange à parties égales d'acide sulfurique monohydraté et d'acide azotique fumant; au bout de quelques instants, le liquide se trouble, la chlorhydrodinitrine vient surnager; on la sépare et on la lave.

On peut encore verser de l'épichlorhydrine dans de l'acide azotique fumant refroidi à 0°.

C'est un liquide visqueux, non distillable; sa densité à +9° est de 1,5112. (Henry.)

DICHLORHYDROMONONITRINE $C^6H^2(HCl)^2(AzO^5.HO)$.

Les deux isomères possibles ont été préparés.

α. Le premier isomère s'obtient en faisant réagir l'acide azotique fumant refroidi à 0° sur la dichlorhydrine α.

Il bout en se décomposant partiellement à 280°-290°; densité à 20°=2,465 La potasse alcoolique donne avec lui de l'épichlorhydrine. (Henry.)

β. Le deuxième isomère se forme en remplaçant dans l'opération précédente la dichlorhydrine α par la dichlorhydrine β ou chlorure de l'alcool allylique.

Il bout à 180°. Densité à +7°=2,3. (Henry.)

CHLORHYDROBROMHYDRONITRINE $C^6H^2(HCl)(HBr)(AzO^5.HO)$.

Il se forme comme les précédents à l'aide de la bromhydriochlorhydrine et de l'acide nitrique fumant. Sa densité à +9° est de 1,7904. (Henry.)

ÉTHERS GLYCÉRISULFUREUX

Les éthers glycérisulfureux normaux ne sont pas connus, mais on forme par

1. C'est la composition donnée par Nobel. On varie souvent les proportions de nitroglycérine et de matière poreuse. Celle-ci est tantôt le kieselguhr d'Oberlohe, près d'Unterlass en Hanovre, ou tripoli naturel; tantôt la terre de Santa-Fiora, tantôt les silices poreuses de l'Ardèche. Pendant le siège de Paris, on a employé le produit schisteux provenant de l'incinération du boghead. (Jungfleisch, *J. Ph. et Chim.*, t. XIII (4e s.), p. 217).

voie indirecte une série de corps isomériques qui sont les éthers glycérisulfureux isomériques ou acides glycérisulfoniques.

On les obtient : soit par oxydation d'une sulfhydrine :

$$C^6H^2(H^2S^2)(H^2O^2)^2+3O^2=C^6H^2(S^2H^2O^6)(H^2O^2)^2,$$

soit par la méthode générale indiquée par Strecker et mentionnée à propos des éthers sulfureux isomériques des alcools monoatomiques saturés. Cette méthode consiste à faire bouillir au réfrigérant ascendant la dichlorhydrine ou la trichlorhydrine avec une solution saturée de sulfite neutre de sodium pris en quantité équivalente ; on obtient alors l'éther acide à l'état de sel de sodium :

$$[1]\ C^6H^2(HCl)^2(H^2O^2)+2S^2Na^2O^6=C^6H^2(S^2HNaO^6)(H^2O^2)+2NaCl.$$
$$[2]\ C^6H^2(HCl)^3+3S^2Na^2O^6=C^6H^2(S^2HNaO^6)^3+3NaCl.$$

Il semble qu'on pourrait, en substituant le sulfite acide au sulfite neutre, obtenir directement les éthers acides, mais ceux-ci n'ont jamais pu être isolés ; la réaction serait la suivante :

$$C^6H^2(HCl)^2(H^2O^2)+2S^2HNaO^6=C^6H^2(S^2H^2O^6)^2(H^2O^2)+2NaCl.$$
$$C^6H^2(HCl)^3+3S^2HNaO^6=C^6H^2(S^2H^2O^6)^3+3NaCl.$$

La première de ces méthodes n'a été appliquée qu'à l'éther monosulfureux, la seconde ne l'a été qu'aux éthers di et trisulfureux.

ACIDE GLYCÉRIMONOSULFONIQUE $C^6H^2(S^2H^2O^6)(H^2O^2)^2$.

On le prépare en oxydant la monosulfhydrine de la glycérine au moyen d'un mélange fait à volumes égaux d'acide azotique ($D=1,2$) et d'eau.

C'est une matière semi-fluide, d'apparence gommeuse. Il forme des sels qui sont très solubles dans l'eau et qui, sauf celui de baryum, cristallisent difficilement. On a préparé les suivants : $C^6H^2(S^2HKO^6)(H^2O^2)^2$, $C^6H^2(SH^2BaO^6)(H^2O^2)^2$ $C^6H^2(S^2HBaO^6)(H^2O^2)^2$. C'est un acide monobasique. (Carius.)

ACIDE GLYCÉRIDISULFONIQUE. $C^6H^2(S^2H^2O^6)^2(H^2O^2)$.

On ne connaît que ses sels : on a vu plus haut [1], la préparation de son sel de sodium au moyen de la dichlorhydrine et du sulfite neutre de sodium ; il sert à préparer les autres par double décomposition.

$C^6H^2(S^2HKO^6)^2(H^2O^2)+2H^2O^2$: octaèdres rhombiques peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude.

$C^6H^2(S^2HBaO^6)^2(H^2O^2)+H^2O^2$.
$C^6H^2(S^2HPbO^6)^2(H^2O^2)+H^2O^2$: gros cristaux très solubles dans l'eau.
$C^6H^2(S^2HAzO^6)^2(H^2O^2)$.
(Schœuffelin.)

ACIDE GLYCÉRITRISULFONIQUE $C^6H^2(S^2H^2O^6)^3$.

Comme le précédent, il n'est connu qu'à l'état de sel. Celui de sodium se prépare au moyen de la trichlorhydrine et du sulfite neutre de sodium [2].

Le sel de baryum $C^6H^2(S^2HBaO^6)^3$ forme des cristaux pulvérulents très peu solubles dans l'eau ; on l'obtient par voie de double décomposition à l'aide du sel de sodium. (Schœffelin.)

Acide chlorhydrosulfonique $C^6H^2(S^2H^2O^6)(HCl)(H^2O^2)$.

On l'obtient à l'état de sel en substituant dans les opérations précédentes l'épichlorhydrine aux chlorhydrines et le bisulfite de sodium au sulfite neutre.

$$C^6H^2(HCl)(H^2O^2)(-) + S^2NaHO^6 = C^6H^2(S^2HNaO^6)(HCl)(H^2O^2).$$

On prépare par double décomposition les sels suivants :

$C^6H^2(S^2HNaO^6)(HCl)(H^2O^2) + 2H^2O^2$: cristaux monocliniques ; dissous dans l'alcool, ils cristallisent par évaporation en tables rhombiques à 4 ou 6 pans renfermant seulement H^2O^2. — $C^6H^2(S^2HCaO^6)(HCl)(H^2O^2) + 3H^2O^2$. — $C^6H^2(S^2HBaO^6)(HCl)(H^2O^2) + HO$. — $C^6H^2(S^2HPbO^6)(HCl)(H^2O^2) + H^2O^2$. — $C^6H^2(S^2HAgO^6)(HCl)(H^2O^2) + 3H^2O^2$.

(Darmstaeder.)

ACIDE GLYCÉRIMONOSULFURIQUE $C^6H^2(S^2H^2O^8)(H^2O^2)(H^2O^2)$.

On mélange en refroidissant 1 p. de glycérine avec 2 p. d'acide sulfurique concentré ; on sature le mélange par un lait de chaux, on filtre et on évapore jusqu'à consistance visqueuse ; par refroidissement il se sépare du glycérisulfate de chaux $C^6H^2(S^2HCaO^8)(H^2O^2)^2$ cristallisé en prismes.

Il se décompose par ébullition avec l'eau de chaux. Traité par l'acide sulfurique, il forme du sulfate de chaux et de l'acide glycérisulfurique qui est un liquide très instable. Celui-ci se décompose en glycérine et acide sulfurique par concentration de sa solution dans l'eau et même par évaporation de celle-ci dans le vide. (Pelouze.) C'est un acide monobasique.

ACIDE GLYCÉRIDISULFURIQUE $C^6H^2(S^2H^2O^8)^2(H^2O^2)$.

On traite par l'eau tiède l'acide glycéritrisulfurique qui abandonne 1 molécule d'acide sulfurique. Pour avoir le sel de chaux, on sature le liquide par un lait de chaux, on filtre et on précipite le sel par l'alcool. (Claesson.) C'est un acide bibasique.

ACIDE GLYCÉRITRISULFURIQUE $C^6H^2(S^2H^2O^8)^3$.

On introduit, au moyen d'une baguette de verre, de petites quantités de glycérine anhydre dans le chlorure de sulfuryle refroidi ; on arrête l'opération quand la masse est devenue visqueuse et quand la réaction paraît ne plus s'accomplir. Le mélange laisse alors déposer, au bout d'un temps variable avec la concentration, des masses cristallines brillantes composées de petits prismes qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide. Ces cristaux sont partiellement décomposés par l'eau froide et complètement par l'eau bouillante ; ils sont très hygrométriques. En les saturant à 0° par le carbonate de baryte, on obtient le sel $C^6H^2(S^2HBaO^8)^3$. (Claesson.) Cet acide est tribasique.

ACIDE GLYCÉRIPHOSPHORIQUE $C^6H^2(PH^5O^8)(H^2O^2)^2$.

État naturel. — C'est un des produits de dédoublement de la lécithine, du protagon, de la céphaline, de la vitelline et des lécithines en général; la lécithine du jaune d'œuf en renferme 1 à 2 pour 100. (Gobley.) Tous ces corps, dont la lécithine ordinaire est le type, se dédoublent par ébullition avec l'eau de baryte en glycérine, en névrine, et en un mélange d'oléate, stéarate, margarate, phosphoglycérate de baryum. L'acide phosphoglycérique y est associé avec deux molécules d'acide gras, identiques ou différents, pour former un acide bibasique susceptible d'entrer dans des combinaisons encore plus complexes soit salines, soit éthérées.

Tel est l'acide oléomargarinophosphoglycérique : éther par la substitution de trois molécules d'acide aux trois molécules d'eau de la glycérine, acide bibasique par les deux atomicités restant libres de l'acide phosphorique ; il est formé en vertu de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^3}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{C^{36}H^{34}O^4}_{\text{Acide oléique.}} + \underbrace{C^{32}H^{32}O^4}_{\text{Acide margarique.}} + \underbrace{PH^3O^8}_{\text{Acide phosphorique.}} - 3H^2O^2.$$

$$= \underbrace{C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)(C^{32}H^{32}O^4)(PH^3O^8)}_{\text{Acide oléomargarinophosphoglycérique.}}.$$

Cet acide, à son tour, se combine à la névrine, alcali-alcool, avec élimination d'eau, pour former la lécithine oléomargarique de Gobley : la lécithine ordinaire est formée par l'acide distéarinophosphoglycérique $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^2(PH^3O^8)$ et la névrine; les autres lécithines n'en diffèrent que par la nature des acides gras associés à l'acide phosphoglycérique. (Gobley, Strecker, Diakonow.)

C'est sans doute en tant que produit de dédoublement de ces substances ou de leurs analogues, qu'on le rencontre dans un grand nombre de liquides normaux ou pathologiques de l'économie animale, soit à l'état libre (Frémy et Valenciennes), soit à l'état de combinaison organique ou l'on décèle successivement l'acide phosphorique et la glycérine. (Sotnitschewsky.) Ainsi on l'a rencontré dans le sang, l'urine, le liquide qui baigne les muscles, le pus et les liquides purulents, les épanchements cérébraux, etc., etc.

Préparation. — On mélange la glycérine avec l'acide phosphorique anhydre ou vitreux, on chauffe pendant quelque temps le mélange à 100°, puis on l'étend d'eau ; on sature le liquide par du carbonate de baryte et on filtre. On précipite le phosphoglycérate de baryte par addition d'alcool au liquide filtré, on le décompose par une quantité calculée d'acide sulfurique dilué, on filtre de nouveau pour séparer le sulfate de baryte, enfin on évapore le liquide dans le vide. (Pelouze.)

Propriétés. — L'acide phosphoglycérique est un liquide visqueux, incristallisable ; sa solution se décompose quand on l'évapore avec le concours de la

chaleur. Il est bibasique ; ses sels sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool étendu, difficilement cristallisables. Voici les principaux :

$C^6H^2(H^2O^2)^2(PH^2CaO^8)$.

$C^6H^2(H^2O^2)^2(PHCa^2O^8)$. Cristaux écailleux beaucoup plus solubles dans l'eau froide que chaude.

$C^6H^2(H^2O^2)^2(PHBa^2O^8)$. Il cristallise quelquefois avec de l'eau.

$C^6H^2(H^2O^2)^2(PHPb^2O^8)$. Précipité amorphe, insoluble dans l'eau.

(Thudichum, Kingzett.)

Les éthers borique et arsénique de la glycérine, préparés en chauffant ce corps avec les anhydrides borique ou arsénique, ne paraissent par avoir été obtenus à l'état de produits nettement définis. (Schiff et Buchi.)

ÉTHERS FORMÉS PAR LES ACIDES ORGANIQUES

Les éthers monacides prennent naissance lorsqu'on chauffe aux environs de 200°, l'acide organique avec un excès de glycérine ; les éthers diacides, quand on intervertit les proportions, c'est-à-dire lorsqu'on emploie un excès d'acide ; enfin les éthers triacides ou saturés, lorsqu'on chauffe l'éther monacide ou diacide avec un excès d'acide. En réalité, les éthers diacides et triacides s'accompagnent généralement dans les réactions qui leur donnent naissance et leur séparation, comme nous l'avons déjà dit plus haut, est fort délicate. Pour les purifier, on sature l'acide non combiné par un alcali et on agite aussitôt avec de l'éther qui dissout le glycéride et l'abandonne par évaporation ; cette manipulation est particulièrement délicate avec les éthers de la deuxième catégorie qui sont très aisément décomposables.

Les formines se préparent par un procédé indirect.

Les glycérides renfermant à la fois des acides minéraux et des acides organiques s'obtiennent en faisant réagir un chlorure acide sur la glycérine ou sur l'épichlorhydrine.

Les éthers triacides ou saturés constituent les corps gras du règne végétal et du règne animal. Leur représentation par voie synthétique a fixé la constitution et l'atomicité de la glycérine.

Les éthers formés par les acides gras les plus pauvres en carbone sont liquides et peuvent être distillés sans décomposition. Ceux que forment les acides les plus élevés dans la série sont cristallisés ; ils fondent à des températures basses, mais ils se décomposent à la distillation en donnant naissance à de l'acroléine provenant de la régénération de la glycérine en l'absence d'eau, et à des produits qui varient suivant la nature de l'acide combiné à la glycérine.

Les glycérides à acides organiques jouissent des propriétés chimiques générales des éthers : la saponification des corps gras naturels par l'eau surchauffée, par les alcalis, par les acides, ne sont qu'un cas particulier d'une propriété commune aux éthers en général.

MONOFORMINE $C^6H^2(C^2H^2O^4)(H^2O^2)^2$.

Lorsqu'on chauffe de la glycérine avec de l'acide oxalique, il s'opère un phénomène de réduction dont nous avons déjà exposé en détail le mécanisme à propos de l'action de l'acide oxalique sur les alcools[1]. Dans le cas particulier qui nous occupe, l'acide formique qui a pris naissance aux dépens de l'acide oxalique se combine à la glycérine pour former une monoformine, laquelle, sous l'influence de l'eau se dédouble entre 100° et 180° en acide formique qui distille et en glycérine. Avant que la température ait atteint 190°, on arrête la réaction; on épuise le produit refroidi par l'éther, on chasse celui-ci par évaporation et on distille le résidu dans le vide à 165°. Cette réaction peut s'écrire de la façon suivante :

$$C^6H^2(H^2O^2)^3 + C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^6H^2(C^2H^2O^4)(H^2O^2)^2 + H^2O^2.$$

La monoformine est un liquide incolore, qui, distillé dans le vide passe à 165°, et qui, distillé sous la pression ordinaire, se décompose en acide carbonique, eau et alcool allylique.

$$C^6H^2(C^2H^2O^4)(H^2O^2)^2 = C^2O^4 + C^6H^6O^2 + H^2O^2.$$

(Tollens et Henninger.)

DIFORMINE $C^6H^2(C^2H^2O^4)^2(H^2O^2)$.

Lorsque, dans l'opération précédente, on élève la température au delà de 190°, l'acide formique lui-même se décompose : il se dégage de l'acide carbonique et l'hydrogène se fixant sur la glycérine donne de l'alcool allylique.

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2.$$
$$C^6H^2(H^2O^2)^3 + H^2 = C^6H^6O^2 + 2H^2O^2.$$

D'après Rambürg cette formation d'alcool allylique serait due à la décomposition de la diformine qu'il a extraite des résidus de préparation de l'alcool allylique par le même procédé qui a servi à l'extraction de la monoformine.

La diformine est un liquide incolore, décomposable par l'eau en acide formique et glycérine; sa densité à 15° est de 1,304; elle bout à 163°-166° sous la pression de 20mm; distillée à la température ordinaire elle se décompose à partir de 175°-180° en donnant comme produits principaux : de l'acide carbonique, de l'eau et du formiate d'allyle. (Rombürgh.)

La **triformine** n'est pas connue

MONOACÉTINE $C^6H^2(C^4H^4O^4)(H^2O^2)^2$.

On la prépare en chauffant à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. On sature avec du carbonate de potasse, on agite rapidement avec de l'éther; la solution éthérée est décantée, agitée avec du charbon animal, filtrée et évaporée au

1. Voir Généralités, p. 67.

bain-marie pour chasser l'éther; on achève la dessiccation en l'exposant dans le vide au-dessus d'un bain de sable chauffé.

C'est un liquide neutre, d'une odeur éthérée; il est miscible en toutes proportions à l'éther, et à la moitié seulement de son volume d'eau; une plus grande quantité de ce liquide trouble le mélange et donne une émulsion. (Berthelot.)

ACÉTOCHLORHYDRINE $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(H^2O^2)$.

1° On chauffe à 100° volumes égaux d'acide acétique et d'épichlorhydrine. (Reboul.)

2° C'est un produit accessoire de la préparation de l'acétodichlorhydrine dont on peut la séparer par distillation fractionnée. (Berthelot et de Luca.)

Elle bout à 250°.

On a décrit un isomère, bouillant à 250°, qui se formerait par union de l'acide hypochloreux et de l'acétate d'allyle. (Henry.)

ACÉTODICHLORHYDRINE $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)^2$.

1° On fait réagir le chlorure d'acétyle sur la glycérine (Berthelot et Luca) ou sur la dichlorhydrine (Henry), ou encore sur l'épichlorhydrine. (Truchot.) Ces mélanges sont chauffés pendant quelques heures, à 100°, en vase clos, puis soumis à des fractionnements répétés.

2° On chauffe pendant plusieurs jours, à 100°, un mélange d'acide acétique et de glycérine en y faisant passer en même temps un courant d'acide chlorhydrique. (Berthelot et de Luca.)

Elle bout à 205° (Berthelot et de Luca) à 202°-205° sous la pression de 740^{mm} (Truchot), à 194-195°. (Henry.) Densité à 8° = 1,274; à 11° = 1,285.

ACÉTOBROMHYDRINE $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HBr)(H^2O^2)$.

On laisse réagir à la température ordinaire le bromure d'acétyle sur la glycérine anhydre. On fractionne dans le vide.

Elle distille à 170°-180° sous la pression de 100^{mm}. L'hydrogène naissant (couple zinc-cuivre) fournit du propylglycol. (Hanriot.)

ACÉTOCHLORHYDROBROMHYDRINE $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(HBr)$.

On l'obtient comme le corps précédent, en employant un mélange équimoléculaire de chlorure et de bromure d'acétyle.

Elle bout à 228°; elle est peu soluble dans l'eau. (Berthelot et de Luca.)

DIACÉTINE $C^6H^2(C^4H^4O^4)^2(H^2O^2)$.

(α). On chauffe à 200°-275° la glycérine avec un excès d'acide acétique cristallisable. On purifie comme la monoacétine.

Elle bout à 280°. Densité à 16°,5 = 1,184. Elle s'émulsionne comme la précédente. (Berthelot.)

(β). Lauser, en chauffant à 160° l'épichlorhydrine avec l'acétate d'argent et

distillant ensuite, a obtenu une diacétine bouillant à 250°-253 et ayant à 23° une densité égale à 1,148.

On aurait ainsi obtenu les deux diacétines isomériques α et β.

DIACÉTOCHLORHYDRINE. $C^6H^2(C^4H^4O^4)^2(HCl)$.

1. On fait réagir le chlorure d'acétyle sur un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique ; on distille. (Berthelot et de Luca.)

2. On chauffe à 180° pendant 4 heures l'épichlorhydrine avec l'anhydride acétique ; on distille. (Truchot.)

Elle bout à 245° sous la pression de 745mm. Densité à 4° = 1,243.

TRIACÉTINE $C^6H^2(C^4H^4O^4)^3$.

Elle existe à l'état naturel dans quelques graines (Chevreul), dans l'huile des semences de *fusain* (*Évonymus europœus*). (Schweizer.)

1. On chauffe à 250° la diacétine avec 15 à 20 fois son poids d'acide acétique cristallisable ; on la purifie comme la monoacétine. (Berthelot.)

2. On chauffe pendant 40 heures, au réfrigérant ascendant, 1 p. de glycérine anhydre avec 2 p. d'acide acétique cristallisable, on distille en recueillant ce qui passe à 257°-260° ; le produit ainsi distillé est lavé à l'eau et agité avec de l'éther qui dissout la triacétine, on chasse l'éther par évaporation. (Schmidt.)

3. On chauffe la tribromhydrine avec l'acétate d'argent ; on distille ensuite. (Würtz.)

Elle bout à 267°-268° ; elle est soluble dans 5 à 6 p. d'eau à 27° ; densité à 8° = 1,174.

MONOBUTYRINE $C^6H^2(C^8H^8O^4)(H^2O^2)^2$.

Elle se prépare et se purifie comme la monoacétine. Densité à 17° = 1,088. Elle se mélange avec $\frac{1}{5}$ de son volume d'eau ; si la proportion d'eau est plus forte, il se forme une émulsion. (Berthelot.)

BUTYRODICHLORHYDRINE $(C^6H^2(C^8H^8O^4)(HCl)^2$.

Elle s'obtient comme l'acétodichlorhydrine, à l'aide du chlorure de butyryle et de l'épichlorhydrine chauffés ensemble à 100°.

Huile limpide, d'une odeur d'ananas. Elle bout à 226°-227° sous la pression de 738mm ; densité à 11° = 1,194. (Truchot.)

DIBUTYRINE $C^6H^2(C^8H^8O^4)^2(H^2O^2)$.

Elle se prépare et se purifie comme la diacétine, dont elle possède les propriétés. Densité à 17° = 1,083. Elle distille vers 320°. (Berthelot.)

TRIBUTYRINE $C^6H^2(C^8H^8O^4)^3$.

Elle existe à l'état naturel dans le beurre (Chevreul), mais n'a pu en être isolée à l'état de pureté, ni séparée des autres glycérides qui l'y accompagnent.

Sa formation, à partir de la glycérine et de l'acide butyrique, a été tentée par Fordos et Gélis qui avaient entrevu sa constitution ; c'est la première tentative entreprise en vue de la reproduction synthétique des corps gras naturels [1].

On la prépare en chauffant pendant 4 heures, à 240°, la butyrine avec 10 à 15 fois son poids d'acide butyrique ; on la purifie comme la triacétine.

Densité à 8° = 1,056. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, elle se saponifie assez rapidement à l'air humide. (Berthelot.) Elle bout sans décomposition à 285°. (Lebedew.)

MONOVALÉRINE $C^6H^2(C^{10}H^{10}O^4)(H^2O^2)^2$.

Densité à 16° = 1,10.

Elle se prépare comme la monoacétine. (Berthelot.)

VALÉRODICHLORHYDRINE $C^6H^2(C^{10}H^{10}O^4)(HCl)^2$.

On chauffe à 100° pendant 2 heures le chlorure d'isovaléryle avec l'épichlorhydrine.

Elle bout à 245° sous la pression de 737mm. Densité à 11° = 1,149.

DIVALÉRINE $C^6H^2(C^{10}H^{10}O^4)^2(H^2O^2)$.

Elle se prépare comme la diacétine. (Berthelot.)

Densité à 16° = 1,059.

TRIVALÉRINE $C^6H^2(C^{10}H^{10}O^4)^3$.

Syn. : *Phocémine*.

Elle a été découverte dans l'huile de dauphin (*Delphinium globiceps*) par Chevreul ; c'est Berthelot qui a constaté que l'acide volatil extrait par Chevreul en la saponifiant était identique avec l'acide valérique.

On la prépare comme la triacétine. (Berthelot.)

Liquide huileux, d'odeur désagréable, soluble dans l'alcool et l'éther.

TRILAURINE $C^6H^2(C^{24}H^{24}O^4)^3$.

Elle existe à l'état naturel dans l'huile des baies de Laurier (Marsson), des fèves Pichurim (Sthamer), des noix de Coco. (Görgey.) On l'extrait en faisant bouillir ces produits naturels avec l'alcool à 90 % qui l'abandonne par refroidissement ; on la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant.

Elle constitue des cristaux fusibles à 44°-46°.

1. Ces auteurs chauffaient légèrement un mélange de glycérine, d'acide butyrique et d'acide sulfurique, ou bien faisaient passer à la température ordinaire un courant d'acide chlorhydrique dans le mélange d'acide butyrique et de glycérine ; ensuite ils étendaient d'eau le produit de la réaction et il se séparait une matière insoluble qui possédait toutes les propriétes de la butyrine de M. Chevreul.

TRIMYRISTINE $C^6H^2(C^{28}H^{28}O^4)^3$.

Elle existe à l'état naturel dans l'huile concrète du *Myristica aromatica*, dans celle du *Myristica otoba*.

On expose ces corps gras solides à la vapeur d'eau bouillante, puis on les exprime entre des plaques de fer chauffées ; le produit ainsi liquéfié est lavé à l'alcool froid, puis traité par l'éther bouillant, qui abandonne par refroidissement la trimyristine ; celle-ci est purifiée par de nouvelles cristallisations semblables. (Playfair.) On peut encore épuiser directement les muscades pulvérisées, au moyen du benzol ou de l'éther bouillants, le produit solide de l'évaporation est exprimé, lavé à l'alcool froid, dissous dans un mélange d'alcool à 70 % (1 p.) et de benzol (3 p.), agité avec du noir animal, filtré et évaporé. (Comar.)

On obtient ainsi des cristaux dont la composition centésimale répond à la formule donnée plus haut. Serait-ce un mélange? Uricæchea donne pour point de fusion 46°, Masino 55°, Playfair 31°.

Les glycérides suivants se préparent comme ceux qui viennent d'être décrits ; toutefois, dans la purification, il est bon de substituer au carbonate de potasse la chaux éteinte (Berthelot) ou la magnésie (Chevreul) en suivant la marche indiquée à propos des éthers de la cholestérine.

MONOMARGARINE [1] $C^6H^2(C^{32}H^{32}O^4)(H^2O^2)^2$.

Cristaux fusibles à 58°. (Berthelot.)

DIMARGARINE $C^6H^2(C^{32}H^{32}O^4)^2(H^2O^2)$.

Petits cristaux prismatiques fusibles à 59°. (Berthelot.)

DIMARGAROCHLORHYDRINE $C^6H^2(C^{32}H^{32}O^4)^2(HCl)$.

On chauffe 1 molécule de glycérine anhydre avec 2 molécules de chlorure de palmityle. On purifie par des cristallisations fractionnées dans l'éther.

C'est une masse cristalline, cassante, fusible à 44°.

(Villiers.)

TRIMARGARINE $C^6H^2(C^{32}H^{32}O^4)^3$.

On la retire de l'*huile de palme* (Stenhouse) ; elle y existe à l'état naturel, ainsi que dans le beurre de *Stillingia sebifera* (Maskelyne), et dans la cire du Japon (Sthamer.)

L'huile de palme brute est refroidie aux environs de 0° et comprimée ; la partie solide est chauffée avec de l'alcool (6 ou 8 fois son poids) afin d'enlever les acides gras libres que cette huile contient en assez grande quantité ; la partie insoluble est dissoute dans l'éther qui l'abandonne à l'état cristallin ; on la purifie par des cristallisations répétées dans ce véhicule.

Elle est peu soluble dans l'alcool froid ou chaud, elle est très soluble dans

1. Syn. : MONOPALMITINE. Nous avons conservé à l'acide $C^{32}H^{32}O^4$ le nom d'acide margarique pour les raisons qui ont été exposées en note à propos de l'éther éthylmargarique (voir ce mot).

l'éther. Elle est fusible d'après les uns à 60°-61°,5, d'après les autres à 66°,5 ; sa purification absolue est d'ailleurs fort difficile et l'on sait qu'il suffit (Heintz) d'une trace d'un corps gras étranger pour élever ou abaisser notablement le point de fusion d'un corps gras, voisin de lui par ses propriétés.

MONOSTÉARINE. $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)(H^2O^2)^2$,

Petits cristaux microscopiques fusibles à 61 ; très peu solubles dans l'éther froid.

STÉAROCHLORYDRINE. $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4(HCl)(H^2O^2)$.

On chauffe à 100° un mélange d'acide stéarique et de glycérine saturée d'acide chlorhydrique. On la purifie comme la distéarine.

Cristaux fusibles à 28°. (Berthelot.)

DISTÉARINE. $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^2(H^2O^2)$.

Lamelles microscopiques fusibles vers 58°. (Berthelot.)

TRISTÉARINE. $C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)3$.

La tristéarine entre dans la composition de la plupart des graisses solides d'origine animale ; elle constitue la majeure partie du suif de mouton.

Son extraction, mais surtout sa purification, sont extrêmement difficiles, les glycérides qui composent ces graisses étant formés par des acides dont les points de fusion sont très rapprochés. (Voir ci-desssus la remarque de Heintz.)

Ainsi on a donné comme points de fusion : 61°-62° (Lecanu) ; 64°,2 après 32 cristallisations dans l'éther (Duffy) ; 71° et solidification à 55° (Berthelot) ; Duffy a même prétendu qu'il y avait 3 stéarines isomériques fusibles à 51°, 63°, 66°,5 : il est probable que ce sont des stéarines plus ou moins pures, dont les points de fusion sont élevés ou abaissés par des traces de glycérides ayant une composition très voisine.

Lecanu a donné, pour l'extraire du suif de mouton, le procédé suivant. On fond le suif au bain-marie, et pendant qu'il est liquide, on le verse dans de l'éther en agitant vivement ; l'éther dissout les glycérides autres que la stéarine ; on exprime le résidu et on le fait cristalliser par dissolution dans l'éther bouillant.

MONOARACHINE. $C^6H^2(C^{40}H^{40}O^4)(H^2O^2)^2$.

Matière grenue, d'aspect cireux, difficilement soluble dans l'éther froid.

DIARACHINE. $C^6H^2(C^{40}H^{40}O^4)^2(H^2O^2)$.

Elle possède le même aspect que la monoarachine ; elle fond vers 75°.

TRIARACHINE. $C^6H^2(C^{40}H^{40}O^4)^3$.

Elle se rencontre dans l'huile d'arachide et dans le beurre.

MONOOLÉINE. $C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)(H^2O^2)^2$.

C'est une huile jaunâtre qui se concrète à la longue entre 15° et 20°. Sa densité à l'état liquide est de 0,947 à 21°; elle distille sans altération dans le vide barométrique.

DIOLÉINE. $C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)^2(H^2O^2)$.

Elle est liquide au-dessus de 10° ou 15°. Densité à 21° = 0,921.
Sa purification est très difficile.

TRIOLÉINE. $C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)^3$.

Elle forme la partie principale des corps gras liquides et entre en petite proportions dans la plupart des graisses solides. (Chevreul.)
Elle est liquide; sa densité est comprise entre 0,90 et 0,92.

TRIÉLAIDINE. $[C^6H^2(C^{36}H^{34}O^4)^3]^n$.

En faisant réagir l'acide azoteux sur la trioléine ou simplement sur l'huile d'olive, il se forme des cristaux mamelonnés qui possèdent la composition de la trioléine ou d'un polymère. Elle se produit également lorsqu'on mélange l'huile d'olive avec l'acide azotique chargé de vapeurs vitreuses (Bourdet) ou avec l'azotate de mercure dissous dans l'acide azotique (Poutet). La solidification a lieu d'autant plus rapidement que l'huile d'olive est plus pure, un dixième d'huile d'œillette l'empêche; c'est sur cette propriété que Poutet (Marseille 1819) fonda un procédé d'essai pour les huiles, et c'est à cette occasion qu'il découvrit l'élaïdine. D'après Boudet, ce phénomène serait dû aux vapeurs vitreuses que renferme toujours le liquide provenant de la dissolution du mercure dans un excès d'acide nitrique.
L'élaïdine fond à 32° (Meyer), à 38° (Duffy); elle est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther; par saponification, elle fournit de l'acide élaïdique, isomère ou polymère de l'acide oléique.

MONOBENZOINE. $C^6H^2(C^{14}H^6O^4)(H^2O^2)^2$. (*Monobenzoïcine.*)

Liquide neutre visqueux, d'une odeur balsamique.
Densité à 16°,5 = 1,228; elle se solidifie à — 10°. L'ammoniaque la change en benzamide.

TRIBENZOINE. $C^6H^2(C^{14}H^6O^4)^3$. *Tribenzoïcine.*

Longues aiguilles blanches, onctueuses au toucher, fusibles à basse température.
On prépare ces deux benzoïnes comme acétines correspondantes. (Berthelot). On peut encore préparer ce corps en chauffant l'anhydride benzoïque avec la glycérine ou l'épichlorhydrine, ou bien le benzoate de potasse avec la tribromhydrine (Rombürg); d'après cet auteur, elle fondrait à 74°.

BENZODICHLORHYDRINE. $C^6H^2(C^{14}H^6O^4)(HCl)^2$.

On chauffe à 180° pendant 4 heures l'épichlorhydrine avec le chlorure de benzoïle.

C'est un liquide de consistance huileuse à la température ordinaire; refroidi à — 10°, il devient visqueux; il devient très mobile quand on le chauffe légèrement. Il bout à 222° sans altération sous la pression de 50mm; on ne peut le distiller à la pression ordinaire sans décomposition. Densité à 8° = 1,441. (Truchot.)

TRISULFOCYANINE $C^6H^2(C^2HAzS^2)^3$.

Syn.: *Trisulfocyanate de glycéryle, trisulfocyanate d'allyle.*

Préparation. — On chauffe à 100°, en vase clos, une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium avec de la tribromhydrine. L'alcool est distillé après la réaction, le résidu est traité par l'eau et la partie insoluble dissoute dans l'alcool et décolorée par le noir animal. La solution filtrée est abandonnée à l'évaporation spontanée. (Henry.)

L'auteur n'a pu l'obtenir en partant de la trichlorhydrine (?).

Propriétés. — Ce corps cristallise en aiguilles blanches, inodores, fusibles à 126°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid (1 p. à 13° exige pour se dissoudre 400 parties d'alcool). (Henry.)

Les combinaisons de la glycérine avec les acides bibasiques sont encore plus difficiles à réaliser que celles qu'elle forme avec les acides monobasiques.

On a préparé, en appliquant les méthodes déjà indiquées, des combinaisons de glycérine et d'acide succinique, de glycérine et d'acide sébacique, combinaisons qui régénérent leurs composants par saponification; mais elles n'ont pas de constantes physiques certaines, et leur purification n'a pu être effectuée d'une manière assez complète pour qu'on ait pu les analyser.

ÉTHERS DU GLYCIDE

A côté des éthers de la glycérine vient se ranger un groupe de composés assez remarquable par ses propriétés. Ce sont les éthers du glycide. Le glycide est le premier anhydride de la glycérine : il est à cet alcool ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol.

$$\underbrace{C^4H^2(H^2O^2)^2}_{\text{Glycol.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}$$

$$\underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^3}_{\text{Glycérine.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Glycide.}}$$

Les éthers haloïdes du glycide ont été découverts par Berthelot et de Luca qui leur donnèrent les noms d'épichlorhydrine, épibromhydrine, etc. C'étaient des produits secondaires de la préparation des éthers chlorhydrique, bromhydrique, etc., de la glycérine : les conditions de leur formation n'étaient pas connues; ils prenaient accidentellement naissance, en fort petite quantité, lorsqu'on purifiait ces éthers en les agitant avec une solution de potasse.

Leur étude a été reprise et complété par Reboul qui leur a donné le nom d'*éthers du glycide* pour indiquer que l'anhydride, inconnu alors, prenait naissance aux dépens de la glycérine, comme le lactide aux dépens de l'acide lactique.

Le glycide semble donc devoir fonctionner comme un alcool diatomique. En effet il forme :

1° Des éthers à un équivalent d'acide. Ceux-ci jusqu'à présent, n'ont pu être préparés par soustraction d'eau aux éthers de la glycérine : on les obtient en faisant réagir la potasse ou la soude en solution concentrée sur les éthers haloïdes de la glycérine renfermant deux équivalents d'acide.

$$C^6H^2(HCl)^2(H^2O^2) + HKO^2 = C^6H^2(HCl)(H^2O^2)(-) + KCl + H^2O^2.$$

Ils jouissent au plus haut degré des propriétés de corps incomplets : ils se combinent facilement à l'eau, aux acides, aux alcools en se transformant de nouveau en éthers de la glycérine, réaction precieuse qui permet de préparer synthétiquement un très grand nombre de glycérides à plusieurs radicaux d'acide. Ils ne peuvent en se saponifiant donner naissance au glycide, puisqu'ils sont eux-mêmes des anhydrides et qu'ils commencent par fixer une molécule d'eau, passant ainsi au groupe de la glycérine.

2° Des éthers à deux équivalents d'acide. Ils prennent naissance lorsqu'on traite les éthers haloïdes saturés de la glycérine par une solution concentrée de potasse ou de soude

$$C^6H^2(HCl)^3 + KHO^2 = C^6H^2(HCl)^2(-) + KCl + H^2O^2.$$

Ces éthers fixent les éléments d'une molécule d'hydracide pour donner naissance à un éther de la glycérine. Cependant ils sont incapables de fixer les éléments de l'eau ou d'un alcool pour subir une transformation analogue : aussi certains chimistes les considèrent-ils comme les chlorure, bromure, iodure de l'isoallylène;

Ainsi le glycide dichlorhydrique $C^6H^2(HCl)^2(-)$ serait le chlorure d'isoallylène $C^6H^4Cl^2$ et le glycide chlorhydrobromhydrique $C^6H^2(HCl)(HBr)(-)$ serait le chlorobromure d'isoallylène C^6H^4ClBr; néanmoins nous les décrirons à la suite des éthers du glycide.

GLYCIDE MONOCHLORHYDRIQUE $C^6H^2(HCl)(H^2O^2)(-)$.

Syn. : *Épichlorhydrine.*

Préparation. — On ajoute peu à peu 350 grammes d'hydrate de potasse pulvérisé à 500 centimètres cubes de dichlorhydrine; la masse s'échauffe, mais on

doit éviter de laisser la température dépasser 130°. On distille en recueillant ce qui passe avant 140°, le liquide distillé est alors rectifié à 118°-119° (Reboul). Dans cette opération une grande quantité de dichlorhydrine se transforme en glycérine. (Claus.)

Propriétés. — Ce corps est liquide. Il bout à 116°-5-117° sous la pression de 755mm; à 118°-119° d'après Reboul. Sa densité à 0° est de 1,203-1,204; et à 50° de 1,163 (Darmstädter). Il est insoluble dans l'eau.

Chauffé pendant 36 heures à 100° avec la moitié de son volume d'eau, il régénère la monochlorhydrine glycérique accompagnée de dichlorhydrine. Il se combine avec l'acide chlorhydrique pour former l'α dichlorhydrine : cette combinaison s'effectue par une agitation prolongée; il se combine plus facilement à l'acide bromhydrique; avec l'acide iodhydrique sec la combinaison s'effectue avec une extrême violence; si l'on opère à 0° avec lenteur il se forme du chlorure de propyle normal (Silva). Chauffé à 100° avec l'acide acétique, il fournit l'acétochlorhydrine (Reboul); à 180° avec l'anhydride acétique, la diacétochlorhydrine (Truchot); avec l'acétate d'argent, la diacétine. (Saufer.)

Le glycide chlorhydrique se combine à 100° avec le chlorure d'acétyle pour former l'acétodichlorhydrine, accompagnée de *polyglycérines* (Truchot). En le mélangeant avec précaution à l'acide sulfurique, on obtient la sulfochlorhydrine. En le chauffant avec une solution concentrée de bisulfite de sodium on le transforme en acide glycérichlorhydrosulfureux; puis celui-ci, par une digestion prolongée avec le sulfite neutre de sodium, se convertit en acide glycéridisulfureux.

Mélangé au brome et chauffé à 100°, il donne un hydrate de chlorotribromoacétone accompagné de chlorhydrodibromhydrine (Grimaux et Adam). La réaction du trichlorure de phosphore donne naissance au composé $C^6H^5ClO^2.PCl^3$, liquide bouillant à 130°-140° sous la pression de 100mm et décomposable à la longue par l'eau froide en acide phosphoreux et glycide chlorhydrique (Hanriot); la réaction du perchlorure ou du perbromure de phosphore fournit de la trichlorhydrine ou de la tribromhydrine mélangées de chlorhydrodibromhydrine.

Le glycide chlorhydrique donne encore à 180°, avec l'alcool éthylique, de la dichlorhydrine, de la diéthyline, et de l'éthylchlorhydrine; à 220° avec l'alcool amylique, de l'amylchlorhydrine et de la dichlorhydrine; à 200° avec le bromure d'éthyle, de la chlorhydrobromhydroéthyline; à 120° avec l'acide cyanhydrique, le nitrile d'un acide chloroxybutyrique; à l'ébullition avec l'acétate de sodium et l'alcool un polyglycide $(C^6H^6O^4)^n$ bouillant à 240°-260°, et principalement le diglycide bouillant à 250° (Richter); avec l'alcoolate de sodium, la diéthyline (Reboul) et de petites quantités d'éthers polyglycériques. (Reboul et Lourenço.)

Il est transformé : par l'ammoniaque aqueuse concentrée en une base $C^{12}H^{12}ClAzO^4$; par l'ammoniaque alcoolique en un corps qui a pour formule $C^{24}H^{27}Cl^2Az^3O^8$ et qui est probablement la chlorhydrinimide (Hanriot); par l'hydrogène naissant (amalgame de sodium) en alcool isopropylique; par l'acide azotique en acide chlorolactique. (Richter.)

GLYCIDE MONOBROMHYDRIQUE $C^6H^2(HBr)(H^2O^2)(-)$.

Syn. : *Épibromhydrine.*

Préparation. — 1. On fait réagir sur la dibromhydrine une solution très concentrée de potasse ; on opère ensuite comme pour le glycide chlorhydrique. (Reboul.)

2. On distille le produit d'addition bromé de l'acétone $C^6H^6O^2Br^2$; il se forme accessoirement de l'acroléine. (Linnemann.)

Propriétés. — Il bout à 138°-140° (Berthelot et de Luca) ; densité à 14° = 1,615.

Il se combine à l'acide chlorhydrique sec pour former la chlorhydrobromhydrine identique avec celle que l'on obtient avec le glycide chlorhydrique et l'acide bromhydrique.

GLYCIDE MONOIODHYDRIQUE $C^6H^2(HI)(H^2O^2)(-)$.

Syn. : *Epiiodhydrine.*

Préparation. — On chauffe à 100°, pendant 2 à 3 jours, en vase clos, le glycide chlorhydrique avec l'iodure de potassium bien sec ; on distille le produit huileux qui se sépare ; puis on le soumet à une série de rectifications. (Reboul.)

Propriétés. — Il bout à 160°-180° ; densité à 13° = 2,03 ; il est insoluble dans l'eau. Il se combine aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique secs. (Reboul.)

GLYCIDE MONOACÉTIQUE $C^6H^2(C^4H^4O^4)(H^2O^2)(-)$.

Préparation. — On chauffe au réfrigérant ascendant le glycide monochlorhydrique avec de l'acétate de potassium bien sec, d'abord à 110°-115°, puis à 150° ; au bout de 20 heures, on laisse refroidir, on épuise le résidu pâteux avec de l'éther absolu, on chasse ensuite celui-ci par distillation. (Gegerfeldt.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, mobile, soluble dans son volume d'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Il bout à 168°-169° ; sa densité à 20° est de 1,129.

Il se combine à l'acide chlorhydrique pour former l'acétochlorhydrine. Sa solution éthérée agitée avec de la soude pulvérisée donne le glycide $C^6H^2(H^2O^2)^2(-)$ à l'état de liberté (Gegerfeldt) ; il est préférable dans cette opération de remplacer la soude par la baryte caustique. (Hanriot.)

Soumis à une digestion prolongée à 150°, il se polymérise et se transforme en grande partie dans le polymère $[C^6H^2(C^4H^4O^4)(H^2O^2)]^2$. Celui-ci, qui accompagne toujours le glycide acétique dans sa préparation, bout à 258°-261°, possède à 20° une densité égale à 1,204 et régénère par saponification le diglycide $[C^6H^2(H^2O^2)^2]^2$. (Breslauer.)

GLYCIDE MONOÉTHYLIQUE $C^6H^2(C^4H^6O^2)(H^2O^2)(—)$.

Formation. — On fait réagir la potasse sur la chlorhydroéthyline. (Reboul.)

Préparation. — On chauffe à 180° pendant 10 heures du glycide monochlorhydrique avec son volume d'alcool absolu ; on traite ensuite par une solution concentrée de potasse, on distille et on rectifie. (Reboul.)

Propriétés. — Il bout à 128°-129°; sa densité à 12° = 0,94. (Henry.) Il se combine énergiquement avec l'acide chlorhydrique pour reformer la chlorhydroéthyline.

GLYCIDE MONOAMYLIQUE $C^6H^2(C^{10}H^{12}O^2)(H^2O^2)(—)$.

Préparation. — On l'obtient, comme le précédent, en traitant par la potasse la chlorhydroamyline. (Reboul.)

Propriétés. — Il bout à 188°; sa densité à 20° = 0,90. Il se combine à l'acide chlorhydrique en donnant de nouveau naissance à la chlorhydroamyline.

GLYCIDE DICHLORHYDRIQUE. $C^6H^2(HCl)(HCl)$ (—).

Syn. : *Épidichlorhydrine. — Bichlorure d'isoallylène.*

Préparation. — Ce corps prend naissance dans les mêmes conditions que le glycide monochlorhydrique, quand on substitue la trichlorhydrine à la dichlorhydrine.

Pour le préparer, on met dans une cornue de la trichlorhydrine et de la potasse solide concassée; on chauffe très légèrement; puis une réaction très vive se manifeste et tout le liquide distille. On sépare la couche inférieure du liquide distillé et on l'agite avec de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau pour détruire la petite quantité de glycide monochlorhydrique qu'il renferme; la partie insoluble est alors soumise à des fractionnements méthodiques.

Propriétés. — Le glycide dichlorhydrique est un liquide très mobile, d'une odeur éthérée, insoluble dans l'eau; sa densité est de 1,21 à 20°; il bout à 101°-102°.

Il se combine difficilement aux hydracides, même sous l'influence de la chaleur, pour reproduire un éther triacide de la glycérine; il ne se combine dans ces conditions ni à l'eau ni aux alcools comme le fait le glycide monochlorhydrique. Le brome s'y combine violemment et donne naissance à un corps ayant pour formule $C^6H^4Cl^2Br^2$ et bouillant à 120°-221°; le chlore forme un composé analogue $C^6H^4Cl^4$. (Reboul.)

GLYCIDE DIBROMHYDRIQUE. $C^6H^2(HBr)(HBr)$ (—).

Syn. : *Épidibromhydrine — Bibromure d'isoallylène.*

On le prépare comme le composé précédent, à l'aide de la tribromhydrine. Il est insoluble dans l'eau, possède une odeur alliacée et bout à 151°-152°, sous la pression ordinaire, mais si la distillation dure longtemps, il finit par se décomposer partiellement ; sa densité à 11° est égale à 2,06.

Le brome agit sur lui comme sur le glycide dichlorhydrique ; le corps qui en résulte bout en se décomposant partiellement vers 250°-252° ; il a pour formule $C^6H^4Br^4$. Chauffé en tube scellé à 100° avec l'ammoniaque alcoolique, le glycide dibromhydrique donne la diallylamine dibromée $\left.\begin{matrix} C^6H^5Br \\ C^6H^5Br \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

(Reboul.)

GLYCIDE CHLORHYDROBROMHYDRIQUE. $C^6H^2(HCl)(HBr)(—)$.

Syn. : *Chlorobromure d'isoallylène.*

On le prépare comme les deux corps précédents en employant le chlorhydrodibromhydrine.

Il bout à 126°, mais en se décomposant partiellement ; sa densité à 14° est de 1,69. (Reboul.)

Le glycide diiodhydrique n'est pas connu.

ÉTHERS DES POLYGLYCÉRINES

De même que le glycol dibromhydrique chauffé avec le glycol au-dessus de 150° donne naissance aux éthers bromhydriques des alcools polyéthyléniques, de même, les glycérines mono et dichlorhydriques chauffées au-dessus de 160° avec la glycérine forment des éthers chlorhydriques des alcools polyglycériques. Mais il est impossible d'isoler complètement au moyen de la distillation fractionnée les produits de cette réaction, tant à cause de leur multiplicité et de la proximité de leurs points d'ébullition que de la polymérisation que leur fait subir la température élevée de la distillation, polymérisation qui amène la formation d'éthers chlorhydriques de plus en plus condensés.

On prépare plus aisément les éthers polyglycériques en utilisant la propriété que possède l'épichlorhydrine, ou glycide chlorhydrique, de s'unir aux acides, aux alcools et à l'eau. En le faisant réagir sur les composés glycériques, il donne naissance aux éthers polyglycériques, et comme les composés ainsi engendrés sont moins nombreux et possèdent des points d'ébullition plus éloignés, il devient facile de les séparer par des distillations fractionnées.

Ces polyglycérines offrent vis-à-vis de la glycérine les mêmes relations que les alcools polyéthyléniques vis-à-vis des glycols.

Diglycérine triéthylique. $C^{24}H^{26}O^{10} = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^6H^2[C^4H^6O^2]^3)$.

Préparation. — On chauffe à 200°, en vase clos, l'épichlorhydrine avec l'alcoolate de sodium; on fractionne les produits de la réaction : il passe d'abord de la glycérine diéthylique, puis à 280°-300° de la diglycérine triéthylique ; on rectifie de nouveau à 290°. (Reboul et Lourenço.)

Propriétés. — Liquide soluble dans l'eau, d'où le carbonate de potasse le sépare; il bout à 290°; densité à 14° = 1,00. Traité par le perchlorure de phosphore en évitant toute élévation de température, cet éther donne un composé chloré bouillant à 275°-280° qui paraît être l'éther chlorhydrotriéthylique de la diglycérine.

Diglycérine chlorhydrodiéthylique. $C^{20}H^{21}ClO^8 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$-$(C^6H^2[HCl][C^4H^6O^2]^2)$.

Préparation. — On chauffe en tubes scellés, à 200°, un mélange fait en proportions équivalentes d'épichlorhydrine et de glycérine diéthylique, ou d'épi; chlorhydrine et d'alcool, mais dans ce dernier cas la réaction est plus complex e on fractionne à 280°-290°. (Reboul).

Propriétés. — Liquide peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'éther et l'alcool ; il bout à 285° ; sa densité est de 1,11 à 17°.

Diglycérine acétotrichlorhydrique. $C^{16}H^{15}Cl^3O^6 = C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$ $(C^6H^2[HCl]^3)$.

Elle se forme lorsqu'on fait réagir, à une température qui ne dépasse pas 30°, l'épichlorhydrine sur le chlorure d'acétyle ; il se forme en même temps de la triglycérine acétotétrachlorhydrique. (Truchot.)

Elle bout à 190° sous la pression de 20^{mm}.

Diglycérine monochlorhydrique. $C^{12}H^{13}ClO^4 = C^6H^2((H^2O^2)(H^2O^2)(C^6H^2$ $[HCl][H^2O^2]^2)$.

Ces deux corps prennent simultanément naissance lorsqu'on chauffe à 100°, pendant 12 heures, de la glycérine saturée d'acide chlorhydrique sec avec un égal volume de glycérine ; on les sépare l'un de l'autre au moyen de distillations fractionnées : le premier bout à 230°-235°, le second à 270°. Tous deux, chauffés à 100° avec la potasse solide, donnent le pyroglycide ou diglycide $C^{12}H^{12}O^8$. (Lourenço.)

Diglycérine dichlorhydrique. $C^{12}H^{12}Cl^2O^6 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^6H^2$ $[HCl]^2[H^2O^2])$.

Triglycérine tétraéthylique. $C^{34}H^{36}O^4 = C^6H^2(H^2O^2)(C^6H^2[H^2O^2]^2[C^4H^6O^2])$ $(C^6H^2[C^4H^6O^2]^3)$.

Après avoir fait réagir l'alcoolate de sodium sur l'épichlorhydrine, et avoir séparé la diglycérine triéthylique par distillation à la pression ordinaire, on

distille à 250°-260° dans le vide. La triglycérine tétraéthylique distille ainsi sans altération.

C'est un liquide soluble dans l'eau, possédant à 14° une densité égale à 1,022, bouillant à 250°-260° sous la pression de 10^{mm}. (Lourenço.)

Triglycérine acétotétrachlorhydrique. $C^{22}H^{18}Cl^4O^8 = C^6H^2(H^2O^2)(C^6H^2[HCl]^3)(C^6H^2[HCl][C^4H^4O^4][H^2O^2])$.

On distille dans le vide, en opérant comme ci-dessus, le résidu de la préparation de la diglycérine acétotrichlorhydrique, obtenue par la réaction de l'épichlorhydrine sur le chlorure d'acétyle.

C'est un liquide bouillant à 230° sous la pression de 20^{mm}. (Truchot).

APPENDICE AUX GLYCÉRIDES

CORPS GRAS NATURELS

Les corps gras naturels, c'est-à-dire les *graisses* et les *huiles grasses* du règne végétal et du règne animal, sont des éthers neutres, saturés, formés par la glycérine et divers acides de la formule générale. $C^{2n}H^{2n}O^4$ ou $C^{2n}H^{2n-2}O^4$. Ils sont formés par le mélange de plusieurs principes neutres et définis parmi lesquels la tristéarine, la trimargarine, et la trioléine occupent le premier rang.

Les *graisses*, les *beurres* sont solides à la température ordinaire ; les *huiles grasses* sont liquides. Ces corps sont insolubles dans l'eau et plus légers qu'elle. Ils sont facilement solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone; un petit nombre d'entre eux sont solubles dans l'alcool fort; ils laissent sur le papier une tache durable; ils ne sont pas entraînés par la vapeur d'eau, ce qui les distingue des *huiles essentielles*.

La chaleur les décompose en donnant les produits de décomposition des deux corps générateurs, et notamment une grande quantité d'acroléine.

Exposés à l'air, ils rancissent, c'est-à-dire qu'ils absorbent de l'oxygène et perdent du carbone et de l'hydrogène sous forme d'acide carbonique et d'eau; en même temps ils subissent une saponification partielle.

Ils jouissent d'une propriété commune et caractéristique, celle de se scinder en glycérine et en acides gras sous des influences en apparence très diverses, mais qui, en réalité, ne sont que des applications des propriétés générales des éthers. Ces agents de dédoublement, presque tous employés actuellement d'une façon industrielle sont : la vapeur d'eau surchauffée (Melsens), les alcalis (Chevreul), les oxydes alcalino-terreux, l'oxyde de plomb (Scheele), les savons basiques à la température de 160° (de Milly), les sulfures alcalins qui sous certaines influences se scindent en alcalis et hydrogène sulfuré (Pelouze), l'acide sulfurique à la température ordinaire (Frémy) ou l'acide chlorhydrique

à chaud (Frémy), le chlorure de zinc à 150°-200° (Kraft, Tessié du Mottay), les carbonates anhydres (Scheurer-Kestner). Ces dédoublements nécessitent, comme pour tous les éthers, l'intervention de l'eau ; lorsque celle-ci manque, la saponification s'effectue aux dépens de celle qui prend naissance par suite de la destruction pyrogénée de la glycérine.

L'ammoniaque alcoolique agit à la longue et à froid sur les glycérides en donnant les amides des acides gras. L'acide azotique les oxyde violemment et donne naissance aux acides de la série $C^{2n}H^{2n-2}O^8$ (acides oxalique, succinique, adipique, etc). Un courant d'acide hypoazotique solidifie les huiles qui renferment beaucoup d'oléine par suite de la transformation de celle-ci en son polymère solide l'élaïdine. Les huiles dites *siccatives* absorbent avec une grande rapidité l'oxygène de l'air et se résinifient en se transformant en une espèce de vernis ; la cuisson, le mélange avec un sel de plomb ou de manganèse, accélère leur résinification ; les huiles siccatives renferment de la *linoléine* dont l'acide, l'acide linoléique, est plus pauvre en oxygène que l'acide oléique ordinaire, il a pour formule $C^{32}H^{28}O^4$.

Les acides les plus communs dans les corps gras sont les acides palmitique, stéarique et oléique ; ce dernier prédomine dans les huiles, les deux premiers dans les graisses.

On extrait les corps gras soit en lixiviant les matières qui les renferment au moyen de sulfure de carbone, de benzine, etc., que l'on évapore ensuite, soit par expression à froid ou à chaud. On dose les corps gras en lixiviant par l'éther, ou le sulfure de carbone, ou le chloroforme, les substances écrasées et séchées.

La constitution des matières grasses, en tant qu'éthers de la glycérine, a été étudiée précédemment. Les détails techniques relatifs aux procédés industriels qui ont pour but l'extraction des corps gras ou leur saponification (fabrication des savons, des bougies, des acides gras, de la glycérine, etc.), seront exposés dans un volume spécial (*Applications de Chimie organique*).

Nous indiquerons donc seulement les caractères principaux des corps gras les mieux connus et les plus employés dans les sciences, la médecine, l'industrie et les arts [1].

1. L'indication de toutes les matières grasses qui sont fournies par les végétaux et les animaux, l'étude de leur extraction et de leurs applications, la description de tous les procédés qui ont été proposés pour leur essai et pour leur dosage, excéderaient de beaucoup le cadre de cet ouvrage. Nous renverrons donc pour ces questions aux mémoires originaux ou aux traités spéciaux.

Voir entre autres :

Chateau. *Traité complet des corps gras industriels.*

Guibourt. *Histoire naturelle des drogues simples.*

C. Cailletet. *Guide pratique de l'essai et du dosage des huiles.*

Cloëz. *Expériences et observations sur l'oxydation des matières grasses d'origine végétale* (Thèse de l'École de Pharmacie de Paris).

— Même sujet, et tableau de l'analyse de cinquante espèces de graines oléifères. *Bulletin de la Société chimique*, t. III, p. 41.

— Rapport entre la quantité d'huile contenue dans quelques graines et la quantité qu'on en obtient par pression. *Bulletin de la Société chimique*, t. III, p. 50.

J. Bouis. *Essais des huiles.* Article du *Dictionnaire de Würtz*, t. II, p. 51.

Baudrimont. *Essais des falsifications des huiles fixes ou grasses* (*Dictionnaire des falsifications*, p. 531 à 556.

Pour le dosage des corps gras neutres et des acides gras dans les diverses matières

§ I

CORPS GRAS D'ORIGINE VÉGÉTALE

Les corps gras d'origine végétale sont presque toujours renfermés dans les semences des végétaux, quelquefois dans la partie charnue des fruits, rarement dans la racine ou répandus dans la plante entière.

Huile d'abricotier (*huile de marmotte*).— Extraite par expression, des semences du *Laurus oleaginosa* (Rosacées). On la récolte dans les montagnes du Dauphiné et du Piémont où le tourteau sert à l'engraissement du bétail; l'huile et le tourteau renferment un peu d'acide cyanhydrique, dont la proportion peut, dans certains cas, devenir assez considérable pour occasionner des accidents.

Huile d'amandes. — Extraite par expression des semences des amandes douces ou amères (*Amygdalus vulgaris*).

Densité $= 0,917$ à 15°; très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, $\left(\frac{1}{24}\cdot\right)$ Elle est presque uniquement composée de trioléine.

Huile d'arachide. — On l'extrait par expression des semences d'arachide (*Arachis* (*hypogæa*). L'huile faite à froid est presque incolore et peut servir aux usages culinaires. Elle se congèle à -3°; exposée longtemps à $+3^{\circ}$; elle laisse déposer une grande quantité de stéarine. L'huile faite à chaud sert à fabriquer les savons.

Elle renferme, à l'état de glycérides, les acides arachique $C^{40}H^{40}O^{4}$, hypogéique $C^{32}H^{30}O^{4}$, palmitrique et stéarique.

Huile de bassia (*huile d'Illipé*). — On l'extrait des semences du *Bassia longifolia* et du *Bassia latifolia* (Sapotacées.) Elle est liquide au-dessus de 22°-25°. On l'emploie à la fabrication du savon et à l'éclairage. On en a extrait un acide gras particulier fusible à 55°-5-56°5, l'acide *bassique* (Hardwick).

Huile de ben (*huile de Behen*). On la retire par expression des fruits d'un certain nombre d'espèces d'arbres appartenant au genre *Moringa*, tels que le *Moringa nux behen*, *guilandina*, *oleifera*, *aptera*, *pterigosperma*. Ces huiles se solidifient pendant les froids de l'hiver. Elles renferment de l'acide bénique $C^{44}H^{44}O^{4}$. (Walter.)

grasses. Voir : *Zeitschrift für analytische Chimie* (Fresenius), t. XIV, p. 82; t. XVII, p. 320; t. XVIII, 441; t. XXI, p. 447; t. XXII, p. 289 et 456; t. XXIII, p. 261. — J. für pr. Chem. [2] t. XXIV. p. 510. — D. Chem. Gesell t. XVI, p. 1140 et 1315.

Voir en outre les traités de technologie spéciaux et les applications de la Chimie organique dans l'Encyclopédie chimique.

Beurre de cacao. — Il est renfermé dans les semences du *Théobroma cacao*. Pour l'extraire, on écrase ces semences dans un mortier chauffé, on les expose pendant quelque temps à la température du bain-marie avec $\frac{1}{10}$ de leur poids d'eau et on les exprime entre des plaques chauffées. On purifie la matière grasse en la faisant fondre au bain-marie et en la laissant refroidir en repos, après l'avoir maintenue en fusion de façon à lui faire déposer ses impuretés.

Le beurre de cacao possède une odeur et une saveur agréables. Il est blanc, semi-transparent, soluble dans l'éther et dans l'alcool chaud. Il renferme peu d'oléine et de margarine, mais une telle quantité de stéarine qu'il peut être employé, d'après Specht et Gœssmann pour l'obtention facile et rapide de l'acide stéarique pur. Il fond à 30°-33°.

Huile de cameline (par corruption *huile de Camomille*). Extraite des semences du *Camelina sativa* ou *Sésame d'Allemagne*.

Densité = 0,925 à 15°. Elle se congèle à — 18°. Elle est surtout employée aux usages industriels.

Huile de castor. (Voyez *Huile de ricin*.)

Huile de chanvre ou de chènevis. — Elle provient des graines de chènevis fournies par le chanvre (*Cannabis sativa*). Sa densité à 15° est de 0,925. Elle se concrète — à 27°-28°. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant et dans trois fois son poids d'alcool froid. Elle est très siccative; aussi est-elle presque exclusivement réservée pour la peinture.

Huile de coco (*beurre de coco*). — On fait bouillir avec de l'eau les amandes écrasées des noix de coco (*cocos nucifera*). Le corps gras est solide au-dessous de + 18° ou + 20°. Il renferme à l'état de glycérides les acides laurique, palmitique, caproïque et caprylique. (Oudemans.)

Huile de colza. — On la retire des graines du *colza* ou *brassica campestris* qui en renferment jusqu'à 40 pour 100 : celles-ci sont réduites en pâte et placées dans des sacs que l'on expose à la vapeur d'eau bouillante, puis que l'on soumet à une forte pression; la grande quantité de mucilage entraînée rend son épuration nécessaire. On l'emploie surtout pour l'éclairage et la fabrication des savons mous. Sa densité à 0,15° est de 0,913; elle se congèle vers — 6°. On en a extrait un acide gras fusible 32°-33°, qui serait, d'après Websky, de l'acide brassique, et d'après Staedler de l'acide érucique.

Huile de coton. — Elle provient des graines du *cotonnier* (*Gossypium usitatissimum*). Densité à 15° = 0,930. Elle ne sert que dans l'industrie.

Huile de croton. — Elle se retire par expression, ou bien par épuisement au moyen de l'alcool ou de l'éther, des semences de Tilly (*croton tiglium*). C'est une huile jaunâtre, qui possède des propriétés rubéfiantes et drastiques des

plus énergiques; aussi a-t-on renoncé à les monder de leur enveloppe testacée avant de les écraser, à cause des indispositions qu'occasionne cette manipulation.

Elle renferme de l'acide crotonique; mais ses propriétés sont dues à un principe âcre et assez volatil dont la nature n'est pas connue jusqu'à présent. Elle n'est employée qu'en médecine.

Huile d'épurge. — Extraite des semences d'épurge (*Euphorbia latyris*). C'est un purgatif des plus violents; elle est d'ailleurs inusitée.

Huile de faine. — On la retire par expression à froid des fruits du hêtre (*Fagus sylvatica*) parvenus à maturité.

Elle sert aux usages comestibles; l'huile obtenue en faisant bouillir les tourteaux avec de l'eau est réservée à l'éclairage.

L'huile de faîne possède une odeur particulière et une saveur légèrement âcre qu'elle perd avec le temps ou par agitation avec l'eau. Densité à 15° = 0,922. Point de solidification; — 17°,5.

Huile de fusain. — Extraite par expression des graines du fusain (*Eonymus Europæus*). Elle n'est n'est guère usitée qu'en Allemagne, pour les usages industriels.

Huile de laurier. — On l'obtient en réduisant en pâte les drupes de Laurier (*Laurus nobilis*) bien desséchés, et en les exprimant entre deux plaques chauffées, après les avoir préalablement exposées à un courant de vapeur d'eau bouillante.

L'huile de Laurier est verte, de consistance butyreuse, grenue. Elle renferme une matière colorante verte, une huile volatile et un glycéride, la *laurine*.

Huile de lin. — On la retire des graines du lin cultivé (*Linum usitatissimum*). Celles-ci sont desséchées lentement dans un lieu bien sec, puis soumises à une légère torréfaction qui détruit le mucilage dont leur surface est recouverte, enfin pulvérisées et soumises à la presse. L'huile de lin possède au plus haut degré la propriété siccative[1], ce qui la fait employer presque universellement pour la peinture : on accélère sa dessiccation en lui ajoutant 1 à 2 pour 100 de borate de manganèse.

L'huile de lin *cuite* est de l'huile de lin qu'on a fait bouillir avec de la litharge ou du bioxyde de manganèse : elle sert dans la fabrication des toiles cirées, des objets dits en gomme élastique.

1. Voici quelques chiffres donnés par Cloëz :
10 grammes d'huile de lin, après 18 mois d'exposition à l'air, pèsent 10gr,703.

	Huile récente.	Huile aérée au bout de 18 mois.		
	Composition	Composition pour		
	pour 100 parties.	100 parties.	107 p.,03	Différence.
Carbone.	77,57	67,55	72,299	— 5,271
Hydrogène.	11,33	9,88	10,574	— 0,756
Oxygène.	11,10	22,57	24,157	+ 13,057

La densité de l'huile de lin à 12° est de 0,939 et à 94° de 0,881 ; elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid, dans 5 parties d'alcool bouillant, dans 6 parties d'éther; elle se solidifie à — 27°.

Elle doit sa propriété siccative à un acide particulier, l'acide linoléique $C^{32}H^{28}O^{4}$.

Huile de marrons d'Inde. — On l'extrait des marrons d'Inde (*Œsculus hippocastanum*) de la façon suivante : Les marrons sont réduits en pulpe et traités par l'eau bouillante additionnée de 1 pour 100 d'acide sulfurique; la fécule est saccharifiée et se dissout dans l'eau, le parenchyme se dépose et l'huile surnage; cette huile possède une odeur empyreumatique et une saveur amère. On l'emploie en médecine pour l'usage externe.

Huile de médicinier. — Elle est fournie par les graines du médicinier ou pignon d'Inde (*Jatropha curcas*). Densité à 19° = 0,91. Point de solidification : — 8°. Elle fournit par saponification de l'acide oléique et un acide gras particulier fusible à 52°,5 et qui constitue le $\frac{1}{5}$ de la masse des acides gras; Bouis lui a donné le nom d'acide *isocétique*. Cette huile ne sert qu'à faire des savons durs.

Huile de moutarde. — On la retire par expression des semences de moutarde blanche (*Sinapis alba*) et de moutarde noire (*Brassica nigra*). Elle ne sert qu'aux usages industriels.

Beurre de muscade. — Cette substance, également connue sous le nom d'*huile concrète* ou de *baume de muscade*, est la matière grasse extraite des semences du muscadier (*Myristica moschata*).

Elle est en masses solides, d'une consistance de suif, d'un jaune pâle avec des marbrures rouges; elle possède une odeur forte et suave : son point de fusion est situé vers 40°-50°. Elle renferme de l'oléine, de la myristine et une huile essentielle.

Huile de navette. — Extraite des semences du chou-navet (*Brassica napus*) et du chou rave (*Brassica rapa*). Densité à 15° = 0,914 ; point de solidification — 3°,75.

Huile de noix. — On dessèche les noix (*semences du noyer, Juglans regia*) pendant deux ou trois mois, puis on concasse leur enveloppe ligneuse et on écrase les amandes séparées de la coque. L'huile ainsi obtenue, ou *huile vierge*, est réservée aux usages alimentaires. Le tourteau est alors délayé dans l'eau bouillante et exprimé à chaud; on retire ainsi une huile colorée siccative appelée *huile tirée au feu;* on la réserve pour la peinture fine.

Huile d'œillette. — On la retire par expression des semences du pavot (*Papaver somniferum*). Il en existe deux qualités, comme pour l'huile de noix. La qualité fine connue sous le nom d'*huile blanche*, sert aux usages comestibles et à la

falsification de l'huile d'olives : elle est presque incolore, soluble dans 25 parties d'alcool froid et 6 parties d'alcool bouillant; elle se solidifie à — 18°; sa densité à 15° est de 0,925. La deuxième qualité sert à la peinture.

Huile d'olive. — Elle existe dans le fruit et la semence de l'olivier d'Europe (*olea Europæa*). On broie les olives sans écraser les noyaux et on les exprime; on obtient ainsi l'huile fine ou huile vierge: c'est une huile très fluide, onctueuse, transparente, légèrement colorée en jaune verdâtre par une matière résineuse (viridine); elle possède une saveur agréable dite de fruit; elle se trouble aux environs de 0°; à — 6° elle dépose de la stéarine. La pâte qui résulte de cette première opération est émiettée, délayée avec de l'eau bouillante et pressée de nouveau : les meilleures qualités servent d'huile ordinaire comestible, les qualités inférieures ou huiles lampantes servent à l'éclairage. Enfin on pulvérise les grignons, on les fait bouillir avec de l'eau et on les exprime ; c'est l'huile de ressence ou huile d'enfer, qui n'est employée que pour les savons.

L'huile d'olive est très souvent falsifiée, et l'on a imaginé un grand nombre de procédés pour découvrir les fraudes. (Voir : Baudrimont. *Dictionnaire des Falsifications.*)

Huile de palme. — On la retire des fruits de certains palmiers de la côte de Guinée (*elæis Guineensis*). On désagrége sa pulpe par une série de manipulations qui consistent à faire fermenter les fruits, à les faire bouillir avec de l'eau, à les écraser, et après en avoir retiré l'amande, à les faire bouillir de nouveau; on recueille l'huile qui vient surnager. Cette huile est solide à la température ordinaire de nos climats, mais elle fond à + 30°-35°. Elle renferme des acides gras libres (oléique et palmitique). Elle sert uniquement à la fabrication des savons et des bougies et à l'extraction de l'acide palmitique.

Huile de ricin (appelée en Angleterre *huile de castor*, ou *huile de palma Christi*).

On la retire par simple expression des semences du ricin (*ricinus communis*) après les avoir préalablement privées de leur enveloppe corticale. Les divers procédés d'extraction soit par ébullition avec l'eau, soit par épuisement des semences à l'aide de l'alcool ou de l'éther sont aujourd'hui complètement abandonnés : en effet, l'huile de ricin n'est employée qu'en médecine comme purgatif, et l'on a remarqué que ces procédés donnaient une huile beaucoup plus active, probablement parce qu'ils entraînent la dissolution d'un principe drastique qui doit être assez violent, car trois ou quatre grains de ricin peuvent produire sur l'intestin des effets d'une assez grande énergie : ce principe n'existe pas dans l'huile ou du moins en quantité très faible.

L'huile ainsi obtenue est incolore, transparente, visqueuse, filante, d'un goût à peine sensible et d'une odeur nulle; elle n'est pas siccative.

L'huile de ricin est une huile très curieuse quant à sa composition chimique; elle a été, de la part de Bouis, l'objet d'une étude approfondie.

Elle se distingue des autres huiles fixes par sa solubilité dans l'alcool absolu en toute proportion. Soumise à la distillation sèche elle fournit entre autres

produits volatils de l'aldéhyde et de l'acide œnanthylique. L'acide azotique l'oxyde en donnant naissance à de l'acide subérique.

L'acide hypoazotique la solidifie et la transforme en ricinélaïdine. L'ammoniaque la convertit en ricinolamide, corps cristallin fusible à 66°. La potasse la saponifie très rapidement à froid. Distillée avec la potasse caustique, elle fournit, entre autres produits de dédoublement, du sébate de potasse et de l'alcool caprylique, avec dégagement d'hydrogène.

Ces réactions sont celles de l'acide ricinolique qu'elle renferme à l'état de glycéride.

(Bouis.)

Huile de sésame. — On la retire par expression, à froid ou à chaud, des semences du *Sesamum orientale*. Dans le premier cas, l'huile est employée comme comestible; elle est sans odeur, presque sans saveur; elle se congèle à — 5°; sa densité à + 15° est de 0,925. Dans le second cas elle ne sert qu'aux usages industriels.

§ II

CORPS GRAS D'ORIGINE ANIMALE

Huiles de cétacés. — Ce sont des matières grasses liquides que l'on obtient en faisant fondre le lard épais qui se trouve sous la peau des baleines, des cachalots, des dauphins, des phoques, etc.

Les cavités frontales de la baleine et du cachalot renferment une matière grasse, liquide dans l'animal vivant, mais qui se fige à l'air et laisse déposer un corps solide, le *blanc de baleine*, que baigne une huile analogue à celle que renferme leur peau. Ces huiles sont plus ou moins brunes et douées d'une odeur de poisson. L'huile de baleine est soluble à 75° dans son volume d'alcool; elle renferme à l'état de glycérides les acides margarique, oléique, dœglique $C^{38}H^{36}O^{4}$, et divers acides gras odorants. Elle sert à la fabrication des savons mous et à la préparation des cuirs.

L'huile de dauphin est d'un jaune citron et possède une forte odeur de poisson. Elle se dissout à 23° dans 0,83 parties d'alcool absolu, et à 75° dans 0,99 parties d'alcool à 81°. Elle donne par saponification des acides oléique, margarique et valérique (Chevreul, — Berthelot). On l'emploie aux mêmes usages que l'huile de baleine.

L'huile de phoque, l'huile de cachalot, sont analogues aux deux précédentes et servent aux mêmes usages.

Huiles de poisson. — Les huiles de poisson qui servent à la corroierie sont obtenues en abandonnant les poissons à la fermentation, et en séparant l'huile qui vient surnager la pâte semi-rougeâtre, infecte, résultant de la putréfaction. D'autres huiles sont extraites d'organes spéciaux de certains poissons. La

graisse qui entoure les intestins des esturgeons et des sondres sert à l'alimentation dans quelques parties de la Russie.

Mais l'industrie de ce genre la plus considérable est celle de l'huile que l'on extrait des foies de la morue (*Gadus cellarius, Gadus morrhua*). La fabrication de cette huile par fermentation est complètement abandonnée. Aujourd'hui on n'emploie plus que l'exsudation provoquée par une élévation modérée de température. Pour cela, les foies sont placés dans des appareils spéciaux à double fond, chauffés par la vapeur à une température de 45° environ, et maintenus à l'abri de l'air. Les huiles sont clarifiées par repos et filtration. Il y a plusieurs sortes d'huile.

Les foies blancs, arrondis, privés de leur vésicule biliaire, fournissent l'huile blanche médicinale ; elle est de couleur pâle et possède une odeur de poisson frais, non nauséabonde.

Les foies grisâtres, allongés, provenant de poissons moins bien développés, fournissent l'huile blonde ordinaire.

Les foies provenant de poissons plus ou moins altérés, ceux qui ne donnent plus d'huile blanche dans les chaudières à double fond, sont chauffés dans des chaudières à un feu plus ou moins ménagé, afin d'obtenir des huiles plus ou moins colorées et odorantes que l'on réserve pour l'éclairage ou la corroierie.

Huile de pieds de bœuf. — On la prépare en faisant bouillir les pieds de bœuf, de cheval, de mouton, dépouillés de toutes leurs parties musculaires et tendineuses, et en séparant l'huile qui vient surnager. Cette huile est sans odeur, rancit très difficilement et ne se concrète que par les plus grands froids ; aussi est-elle réservée, pour ces motifs, au graissage des machines et des rouages d'horlogerie.

Huile d'œufs. — On épuise le jaune des œufs de poule par l'éther, on évapore la solution éthérée limpide. Cette huile renferme principalement de l'oléine accompagnée de palmitine, de diverses lécithines (Gobley — Fremy), d'un peu de cholestérine et d'une matière colorante.

Beurre de vache. — C'est un corps gras qui, sous forme de globules, se trouve en suspension dans le lait. On le retire de la *crême* par l'opération du *barattage*.

Il fond à 25°-26°. Il renferme 30 parties d'oléine, 68 parties de margarine et 2 parties de butyrine.

Graisse d'homme. — La graisse de l'homme est surtout riche en margarine ; elle renferme cependant assez d'oléine pour être encore fluide vers 15°. Elle est colorée en jaune par une matière qui a l'odeur et la saveur de la bile.

Graisse de cheval. — Elle est fluide à la température ordinaire.

Graisse de bœuf. — Le *suif* de bœuf fond entre 41° et 50° ; il contient surtout de la stéarine, accompagnée d'oléine et de margarine. On l'emploie pour la

fabrication des chandelles et des bougies. On emploie en parfumerie la graisse retirée de la moelle des os.

Graisse de mouton. — Le *suif* de mouton fond entre 41° et 52°. Il est composé pour la plus grande partie de stéarine; il doit son odeur à un glycéride de l'acide hircique. On l'emploie aux mêmes usages que le suif de bœuf.

Graisse de porc (*axonge*, *saindoux*). — Elle fond entre 43° et 48°; sa densité à 15° est de 0,938. Elle renferme de l'oléine, de la stéarine et de la palmitine.

Graisse d'oie. — Elle fond entre 24 et 26°. Elle renferme de la butyrine et de la caproïne.

Ces différentes graisses s'obtiennent, en général, en chauffant au bain-marie le tissu cellulaire qui les renferme (tissu adipeux); la dilatation brise les cellules et la graisse liquéfiée s'écoule.

---

§ II

ÉTHERS DE GLYCÉRINES NOUVELLES

On connaît actuellement quatre homologues de la glycérine dans la série grasse et deux alcools triatomiques qui se rattachent à la série aromatique :

I. BUTYLGLYCÉRINE

La butylglycérine $C^8H^{10}O^6 = C^8H^4(H^2O^2)^3$, provient de la saponification, par l'eau à 175°, de l'éther isobutylchlorhydrique bichloré $C^8H^6Cl^2(HCl)$, qui peut être considéré comme la trichlorhydrine $C^8H^4(HCl)^3$ de cette glycérine.

Celle-ci, chauffée avec l'anhydride acétique, à 140°, donne naissance à un *éther triacétique* $C^8H^4(C^4H^4O^4)^3$ (Prunier).

II. BUTYLGLYCÉRINE ISOMÉRIQUE

La butylglycérine $C^8H^{10}O^6 = C^8H^4(H^2O^2)^3$, isomère de la précédente, est obtenue en saponifiant par l'eau le produit d'addition bromé d'un des alcools crotyliques (Lieben et Zeisel.)

Chauffée à 150° avec l'anhydride acétique, elle fournit un *éther triacétique*

$C^8H^4C^4(H^2O^2)^3$. Ce corps bout à 153°-155° sous la pression de 27mm et à 261°,8 sous celle de 740,2mm. (Lieben et Zeisel.)

III. AMYLGLYCÉRINE

L'amylglycérine $C^{10}H^{12}O^6 = C^{10}H^6(H^2O^2)^3$, a été obtenue en saponifiant par la chaux l'amylglycol bromé $C^{10}H^{11}BrO^4$. (Bauer.)

Ses éthers ne sont pas connus.

IV. ALCOOL TRIATOMIQUE $C^{12}H^{14}O^6$

Cet alcool triatomique $C^{12}H^{14}O^6 = C^{12}H^8(H^2O^2)^3$, dérive du méthylcrotyl-carbinol. (Markonikow.)

Son *éther triacétique* $C^{12}H^8(C^4H^4O^4)^3$ est liquide. Il bout à 192°-196°, sous la pression de 100mm; sa densité à 0° est de 1,087.

V. PHÉNYLGLYCÉRINE OU STYCÉRINE

Les éthers de la phénylglycérine ou stycérine $C^{18}H^{12}O^6 = C^{18}H^6(H^2O^2)^3$ ont été décrits par Grimaux.

Stycérine dibromhydrique $C^{18}H^6(HBr)^2(H^2O^2)$.

On fait réagir le brome sur la styrone $C^{18}H^{18}(H^2O^2)$.

Longues aiguilles fusibles à 74°, solubles dans l'alcool et l'éther.

Stycérine tribromhydrique $C^{18}H^6(HBr)^3$.

On fait réagir le brome sur l'éther bromhydrique de la styrone $C^{18}H^8(HBr)$.

Aiguilles fusibles à 124°, solubles dans le chloroforme.

Stycérine chlorhydrodibromhydrique $C^{18}H^6(HCl)(HBr)^2$.

On le prépare d'une manière analogue, par l'action du brome sur l'éther chlorhydrique de la styrone $C^{18}H^8(HCl)$.

Elle fond à 96°,5; elle est soluble dans l'éther bouillant et dans le chloroforme.

Stycérine acétodibromhydrique $C^{18}H^6(C^4H^4O^4)(HBr)^2$.

On chauffe le chlorure d'acétyle avec la stycérine dibromhydrique.

Prismes obliques fusibles à 85°-86°, solubles dans l'alcool et l'éther. (Grimaux.)

VI. GLYCÉRINE MÉSITYLÉNIQUE ou MÉSICÉRINE

6° La glycérine mésitylénique ou mésicérine $C^{18}H^{12}O^{6} = C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})^{3}$, est isomérique avec la précédente.

Voici la description de ses éthers, préparés par Colson.

Trichlorhydrine $C^{18}H^{6}(HCl)^{3}$. En at. : $C^{6}H^{3}(CH^{2}Cl)^{3}$.

Préparation. — La mésicérine, chauffée dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, abandonne une huile lourde qui est probablement une trichlorhydrine. Celle-ci résulte encore de l'action du chlore, employé en quantité dosée, sur le mésitylène chauffé à 170°-190° et exposé à la lumière solaire; le liquide formé est rectifié à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il distille dans le vide à 175°-185°.

Propriétés. — Ce corps n'a pas été obtenu absolument pur; son point d'ébullition est voisin de 280°.

Triqromhydrine $C^{18}H^{6}(HCl)^{3}$. En at. : $C^{6}H^{3}(CH^{2}Br)^{3}$.

Préparation. — On fait bouillir la mésicérine avec une solution d'acide bromhydrique; l'huile rouge qui se sépare du liquide se prend par refroidissement en cristaux que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Elle prend encore naissance en bromurant à 180°-190° le bibromure mésitylénique que l'on transforme ainsi en tribromure; celui-ci est séparé par des fractionnements effectués à 190°-205° dans le vide, puis par des cristallisations.

Propriétés. — Ce corps cristallise en longues aiguilles monocliniques ou tricliniques fortement biréfringentes. Saponifié par l'eau bouillante en présence de carbonate de plomb il donne naissance à la *glycérine mésitylénique* ou *mésicérine* $C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})^{3}$. En at. : $C^{6}H^{3}(CH^{2}OH^{3})$.

CHAPITRE V

ÉTHERS DES ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul alcool tétratomique, c'est l'érythrite $C^8H^{10}O^8 = C^8H^2(H^2O^2)^4$.

ÉTHERS DE L'ÉRYTHRITE

ÉRYTHRITE DIÉTHYLIQUE

$$C^8C^2(H^2O^2)^2(C^4H^6O^2)^2$$

On la prépare en chauffant à 100° l'érythrite dichlorhydrique avec l'éthylate de sodium; après avoir chassé l'alcool en excès, on distille sous une pression de 35^mm^ en recueillant ce qui passe vers 150°-160°.

Elle fond à 13°,5; elle bout à 144° sous une pression de 22^{mm} et à 152° sous une pression de 35^{mm}.

(Henninger.)

ÉRYTHRITE MONOCHLORHYDRIQUE

$$C^8H^2(HCl)(H^2O^2)^3$$

Elle se forme en même temps que l'érythrite dichlorhydrique.

Elle cristallise, par refroidissement de sa solution éthérée bouillante, en aiguilles plates groupés en faisceaux et fusibles à 65°-66°. (Henninger.)

ÉRYTHRITE DICHLORHYDRIQUE

$$C^8H^2(HCl)^2(H^2O^2)^2$$

Préparation. — On la prépare en chauffant en vase clos, pendant

cent dix heures, à 100°, de l'érythrite avec 12 ou 15 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. Le contenu des tubes est distillé sous une pression de 25mm à 30mm; les portions qui passent à 150°-170° cristallisent sous l'influence du froid : ces cristaux sont essorés, et purifiés par des cristallisations dans l'eau à 100° ou dans l'éther bouillant. Il se forme en même temps dans cette opération de grandes quantités d'érythrane. (Henninger.)

Propriétés. — Elle fond à 126°,5 et bout à 152° sous la pression de 30mm. Chauffée avec précaution elle se sublime, mais une partie se décompose.

ÉRYTHRITE TETRACHLORHYDRIQUE

$C^8H^2(HCl)^4$

Elle prend naissance comme dernier terme de chloruration dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'érythryte. Elle est identique avec le tétrachlorure de crotonylène $C^8H^6Cl^4$, que l'on obtient avec le chlore et le carbure C^8H^6 provenant de la réduction de l'érythrite opérée sous l'influence de l'acide formique. (Henninger.)

ERYTHRITE DIBROMHYDRIQUE

$C^8H^2(HBr)^2(H^2O^2)^2$

On chauffe l'érythrite à 110°, en vase clos, pendant trente heures. On évapore le produit brut à 100°; on reprend le résidu par l'éther bouillant, qui l'abandonne par refroidissement. On la purifie par dissolution dans l'alcool bouillant additionné de noir animal.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, surtout à l'ébullition. Elle fond à 130°. (Champion.)

ÉRYTHRITE TÉTRANITRIQUE

$C^8H^2(AzO^5,HO)^4$

Préparation. — On fait dissoudre par petites portions de l'érythrite dans l'acide nitrique fumant refroidi à 0°; on ajoute un poids d'acide sulfurique concentré un peu supérieur à celui de l'acide azotique employé. On obtient alors par refroidissement une masse cristalline qu'on lave à l'eau froide, qu'on exprime et qu'on fait cristalliser dans l'alcool absolu.

Propriétés. — Elle cristallise en écailles volumineuses; elle est insoluble dans l'eau froide; elle fond à 61°; mélangée à du sable sec et fin, elle détone par le choc. Traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique, elle régénère l'érythrite. (Stenhouse.)

ÉRYTHRITE DINITRODICHLORHYDRIQUE

$C^8H^2(AzO^5,HO)^2(HCl)^2$

Préparation. — On introduit peu à peu de l'érythrite dichlorhydrique pulvérisée dans un mélange refroidi à 0° d'acide azotique fumant (1 p.) et d'acide sulfurique concentré (2 p.) ; après un contact de quelques instants, on verse le mélange dans l'eau froide et on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — Elle fond à 60°. (Champion.)

ÉRYTHRITE DINITRODIBROMHYDRIQUE

$C^8H^2(AzO^5,HO)^2HBr)^2$

On la prépare comme l'érythrite dinitrodichlorhydrique au moyen de l'érythrite dibromhydrique.

Elle se présente sous forme de longues aiguilles prismatiques, flexibles, insolubles dans l'eau, fusibles à 75°. Elle ne détone pas par le choc. Une solution concentrée et bouillante de potasse la saponifie complètement. (Champion.)

ÉRYTHRITE TRISULFURIQUE

$(C^8H^2)(S^2H^2O^8)^3(H^2O^2)$

On mélange l'érythrite avec 20 ou 30 fois son poids d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe aux environs de 60°.

C'est un acide tribasique. On ne connait que les sels suivants préparés en saturant par un carbonate, le liquide acide obtenu comme il vient d'être dit :

$$(C^8H^2)(C^2HCaO^8)^3(H^2O^2) + 3H^2O^2 \text{ — } (C^8H^2)(S^2HBaO^8)^3(H^2O^2) + 3H^2O^2$$
$$\text{— } (C^8H^2)(S^2HPbO^8)^3(H^2O^2) + 6H^2O^2$$

Ce sont des corps amorphes, très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool, fusibles vers 150°, mais en se décomposant partiellement. (Hesse.)

ÉRYTHRITE TÉTRASULFURIQUE

$C^8H^2(S^2H^2O^8)^4$

On dissout peu à peu l'érythrite dans l'acide chlorosulfurique S^2HClO^6

refroidi à 0°. La solution laisse déposer au bout de quelque temps de petits cristaux qu'on fait dessécher sur de la porcelaine dégourdie.

Ce corps est très instable : il se décompose en acide sulfurique et érythrite très rapidement en présence de l'eau bouillante, lentement en présence de l'eau froide.

Le sel de potasse obtenu en saturant l'éther à une température qui ne doit pas dépasser 0°, cristallise en tables hexagonales insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude. Il a pour formule $C^8H^2(S^2HKO^8)^4 + 4H^2O^2$; il perd son eau de cristallisation à 100° sans se décomposer.

Le sel de baryte se forme très lentement en chauffant le sel de potasse avec un sel soluble de baryum. Il est insoluble dans l'eau et les acides, il a pour composition : $C^8H^2(S^2HBaO^8)^4 + 4H^2O^2$. (Claesson.)

On connaît un petit nombre seulement d'éthers organiques de l'érythrite : à part les éthers orselliques qui existent tout formés dans la nature, les autres ont été préparés par Berthelot.

ÉRYTHRITES FORMIQUES

Lorsqu'on fait bouillir pendant six heures l'érythrite avec deux fois et demie son poids d'acide formique (D = 1,185), on obtient un mélange de plusieurs formines que l'on peut isoler par des cristallisations dans l'éther anhydre et l'alcool absolu.

La mieux caractérisée est la *tétraformine*, ou *érythrite tétraformique* $C^8H^2(C^2H^2O^4)^4$, que l'on peut reproduire très facilement en faisant bouillir l'érythrite à deux reprises avec 5 ou 4 parties d'acide formique : la première fois avec de l'acide à 1,185 de densité, la seconde fois avec de l'acide cristallisable.

Cette tétraformine est cristallisée en longues aiguilles d'un éclat soyeux, peu solubles dans l'alcool froid et encore moins dans l'éther et dans l'eau. Elle fond à 150°. L'eau chaude la dédouble très rapidement en acide formique et érythrite. (Henninger.)

ÉRYTHRITE ACÉTIQUE

On chauffe à 200°-250° un mélange d'acide acétique et d'érythrite, on la purifie comme les acétines de la glycérine.

On obtient un liquide neutre, fort soluble dans l'alcool et l'éther; sa formule n'a pas été donnée. (Berthelot.)

ÉRYTHRITE DISTÉARIQUE

$C^8H^2(H^2O^2)^2(C^{36}H^{36}O^4)^2$

On la prépare en chauffant l'érythrite avec l'acide stéarique, entre 200° et 250°, pendant quelques heures. On l'extrait et on la purifie comme la monostéarine de la glycérine.

C'est un corps solide, neutre, semblable d'aspect aux stéarines, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. (Berthelot.)

ÉRYTHRITE DIBENZOIQUE

$C^8H^2(H^2O^2)^2(C^{14}H^6O^4)^2$

On chauffe l'érythrite avec l'acide benzoïque à 200°-250°. On l'extrait et on la purifie comme la monobenzoïne.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Au moment de sa préparation elle présente une consistance résineuse; au bout de quelques semaines elle se résout entièrement en une masse blanche, solide, formée de petits cristaux prismatiques. (Berthelot.)

ERYTHRITE TÉTRABENZOIQUE [1]

$C^8H^2(C^{14}H^6O^4)^4$

On l'obtient en chauffant l'érythrite dibenzoïque vers 200°, pendant quelques heures, avec 10 ou 15 fois son poids d'acide benzoïque.

On l'extrait et on la purifie comme la tribenzoïne.

C'est un corps solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. (Berthelot.)

ÉRYTHRITE ORSELLIQUE. — ÉRYTHRITE DIORSELLIQUE

(Pour les éthers formés par l'acide orsellique : *voy.* plus loin *Éthers des acides-phénols. Éthers de l'acide orsellique*).

1. C'est l'érytherite hexabenzoïque décrite par Berthelot. A l'époque où ce savant écrivait sa *Chimie fondée sur la synthèse*, la constitution de l'érythrite n'était pas exactement connue; il lui donnait pour formule $C^{12}H^{15}O^{12}$, en faisant remarquer que la formule $C^8H^{10}O^8$, qui représente les $\frac{2}{3}$ de la première et répond à celle d'un alcool tétratomique, offrait beaucoup plus de probabilités. Il représentait ainsi la formation du corps qui nous occupe :

$$C^{12}H^{15}O^{12} + 6C^{14}O^6O^4 - H^2O^2 = C^{96}H^{39}O^{24}.$$

En prenant les $\frac{2}{3}$ des nombres de cette formule, on retrouve celle de l'érythrite tétrabenzoïque que nous avons écrite ici, et dont la composition centésimale se rapporte aux chiffres trouvés par Berthelot : [Trouvé : C = 70,9 — H = 5,0. Calculé : C = 71,4 — H = 4,8].

CHAPITRE VI

ÉTHERS DES ALCOOLS PENTATOMIQUES

§ I

ÉTHERS DE LA QUERCITE

Les premiers éthers de la quercite, découverte par Braconnot dans le gland de chêne, ont été préparés par Dessaignes, qui a décrit un dérivé pentanitré de cette substance, et par Berthelot qui a fait connaître ses combinaisons avec les acides stéarique, benzoïque et tartrique, en même temps qu'il établissait le rôle polyatomique de cet alcool. Le fonctionnement pentatomique de la quercite a été définitivement établi par Prunier.

QUERCITE MONOCHLORHYDRIQUE

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)$$

Préparation. — On chauffe à 100°, en tubes scellés, pendant plusieurs jours, la quercite avec un excès d'acide chlorhydrique en solution saturée à 10°. On évapore à froid dans le vide pour enlever l'eau et l'acide en excès ; la quercite non attaquée cristallise ; les eaux mères sont agitées à plusieurs reprises avec de l'éther qui s'empare de la quercite monochlorhydrique et l'abandonne par évaporation. Le rendement est faible, car il se forme une grande quantité de quercitane monochlorhydrique.

Propriétés. — C'est un corps blanc, cristallisé, soluble dans l'alcool et l'éther froids, fusible à 198°-200°. L'alcool bouillant le décompose. (Prunier.)

QUERCITE TRICHLORHYDRIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(HCl)^{3}$

Préparation. — On chauffe à 120° environ pendant douze heures, en tubes scellés, la quercite avec de l'acide chlorhydrique concentré employé en excès; il est prudent d'empêcher la température de dépasser 140°.

Le contenu des tubes est distillé pour chasser environ les 4/5 d'acide; le résidu est épuisé par l'éther comme dans l'opération précédente.

Propriétés. — Longues aiguilles aplaties, légèrement colorées, fusibles à 155°. (Prunier.)

QUERCITE PENTACHLORHYDRIQUE

$C^{12}H^{2}(HCl)^{5}$

On la prépare comme la quercite trichlorhydrique en réitérant sur celle-ci l'action de l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions.

Elle constitue de longues aiguilles minces, jaunâtres, fusibles à 102°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. (Prunier.)

On ne connaît pas d'éthers bromhydriques ou iodhydriques de la quercite; l'action de ces hydracides donne naissance à des dérivés qui sont décrits à propos de la quercite. (Voy. *Alcools. Quercite*, p. 302.)

QUERCITE PENTANITRIQUE

$C^{12}H^{2}(AzO^{5}HO)^{5}$

Dessaignes avait obtenu, au moyen de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, un dérivé nitré détonant qui régénérait la quercite par réduction; mais il n'en avait pas donné la composition.

Préparation. — Pour la préparer on dissout peu à peu 1 partie de quercite bien desséchée dans un mélange bien refroidi de 4 parties d'acide azotique et de 10 parties d'acide sulfurique, tous deux concentrés; on ajoute, une fois que la dissolution est complète, une nouvelle quantité du mélange acide et on laisse en contact vingt-quatre heures. Au bout de ce temps on précipite la nitroquercite par affusion d'eau, on exprime le précipité et on le redissout dans l'alcool d'où on le précipite à nouveau par l'eau. (Homann.)

Propriétés. — Elle possède un aspect résineux; elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool absolu et l'éther.

Traitée en solution alcoolique soit par la poudre de zinc et la potasse (Homann), soit par le sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre (Dessaignes), elle donne lieu à un dégagement d'ammoniaque et régénère la quercite qu'on peut isoler de la solution.

QUERCITE MONOACÉTIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^4H^4O^4)$.

On chauffe en tubes scellés, à 100° pendant deux jours, ou à 120° pendant quelques heures, 1 p. de quercite avec 2 ou 3 p. d'acide acétique cristallisable. On neutralise le liquide par du carbonate de potasse et on l'épuise par l'éther, qui abandonne par évaporation la quercite monoacétique cristallisée. (Prunier.)

QUERCITE DIACÉTIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2$

On chauffe pendant 10 à 12 heures, à 170°, en vase clos, 1 p. de quercite avec 1 p. d'anhydride acétique et 10 à 12 p. d'acide acétique cristallisable. On l'extrait comme la quercite monoacétique. (Homann.)

QUERCITE TRIACÉTIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^2(C^4H^4O^4)^3$

On chauffe pendant quelques heures, à 130°-140°, 1 p. de quercite avec 8 à 10 p. d'acide acétique cristallisable additionné de 1 à 2 % d'anhydride acétique. On extrait la triacétine comme la monoacétine.

C'est un corps amorphe, incolore, d'une saveur amère, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. (Prunier.)

QUERCITE TÉTRACÉTIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)^4$

On chauffe à 100°, en tubes scellés, 1 p. de quercite avec 2 ou 3 p. d'anhydride acétique. On l'extrait comme les trois autres acétines.

C'est une masse amorphe très hygrométrique. (Homann.)

QUERCITE PENTACÉTIQUE

$C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$.

Préparation. — On chauffe en tubes scellés, 1 p. de quercite avec 8 à 10 p. d'anhydride acétique, pendant 15 heures, à 150°. Le contenu des tubes est additionné d'eau; la quercite pentaacétique se précipite; on la lave avec une solution alcaline très étendue; on la purifie par cristallisation dans l'éther et dessiccation dans le vide.

Propriétés. — C'est une substance blanche, amorphe, d'une odeur agréable, d'une saveur très amère. Elle est très peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'alcool, très soluble dans l'éther. (Prunier.)

QUERCITE MONOBUTYRIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{8}H^{8}O^{4})$.

On chauffe à 100°-115°, pendant 12 heures, en tubes scellés, 1 p. de quercite avec 2 à 3 p. d'acide butyrique. Le liquide neutralisé par du carbonate de potasse additionné d'un peu de potasse est épuisé par l'éther. On chasse celui-ci par distillation et l'on dessèche le résidu dans le vide.

Masse visqueuse, presque solide, insoluble dans l'eau, sauf si elle est acidulée, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. (Prunier.)

QUERCITE TRIBUTYRIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{3}$.

On chauffe pendant 12 à 15 heures, à 150°-160°, la quercite avec 10 à 15 fois son poids d'acide butyrique. On l'extrait soit comme la monobutyrine précédente, soit en précipitant le produit de la réaction par l'eau, et purifiant le précipité comme la quercite pentaacétique.

Corps sirupeux, incristallisable, très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. (Prunier.)

QUERCITE PENTABUTYRIQUE

$C^{12}H^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{5}$.

On chauffe pendant 15 heures, à 180°, la tributyrine précédente avec 20 fois

son poids d'acide butyrique. On peut employer les résidus de la préparation de la mono et de la tributyrine. On l'extrait et on la purifie comme la quercite tributyrique dont elle possède toutes les propriétés. (Prunier.)

QUERCITE DISTEARIQUE

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{36}H^{36}O^{4})^{2}.$$

On chauffe la quercite avec l'acide stéarique à 200° pendant quelques heures. On l'extrait et on la purifie comme la monostéarine de la glycérine.

C'est un corps solide, d'aspect cireux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. (Berthelot.)

QUERCITE DIBENZOIQUE

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}.$$

On la prépare et on la purifie comme le corps précédent.

Elle jouit des mêmes propriétés. (Berthelot.)

QUERCITE TÉTRATARTRIQUE

(Voir *Éthers des acides-alcools.*)

ÉTHER PROPREMENT DIT DE LA QUERCITE

$$C^{24}H^{22}O^{18} = C^{12}H^{2}(C^{12}H^{12}O^{10})(H^{2}O^{2})^{4}$$

Lorsqu'on chauffe la quercite à 240°, sous une pression de 20 millimètres, on obtient un corps blanc, cristallin, très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et fusible à 228°-230°,

Il peut être considéré d'après sa formule brute, soit comme l'éther proprement dit de la quercite, $C^{24}H^{22}O^{18} = C^{12}H^{2}(C^{12}H^{12}O^{10})(H^{2}O^{2})^{4}$, soit comme un anhydride intermédiaire entre la quercite et la quercitane :

$$\underbrace{2C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite}} - H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{24}H^{22}O^{18}}_{\text{Éther proprement dit}}.$$

$$\underbrace{2C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite}} - \underbrace{2H^{2}O^{2} = 2C^{12}H^{10}O^{8}}_{\text{Quercitane}}.$$

(Prunier.)

ÉTHERS DE LA QUERCITANE

Quercitane monochlorhydrique. $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(HCl.)$

La formation des éthers chlorhydriques de la quercite est accompagnée, surtout quand on emploie un acide concentré, d'un éther de la quercitane, corps qui dérive de la quercite par perte des éléments d'une molécule d'eau.

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Quercite}}-H^{2}O^{2}=\underbrace{C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(-)}_{\text{Quercitane}}.$$

On épuise les eaux mères provenant de la préparation de la quercite monochlorhydrique par le chloroforme ; on chasse celui-ci par distillation et l'on dessèche le résidu dans le vide.

On peut encore évaporer la liqueur d'où l'on a précipité par l'eau la quercite pentachlorhydrique, dessécher le résidu dans le vide et l'épuiser par l'alcool absolu, qu'on chasse par distillation.

C'est une masse visqueuse, incristallisable, soluble dans l'alcool absolu et l'éther. Saponifiée par l'eau de baryte elle abandonne la quercitane. (Prunier.)

---

§ II

ÉTHERS DE LA PINITE

PINITE DISTÉARIQUE

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{36}H^{36}O^{4})^{2}$$

(*Pinite monostéarique*, de Berthelot.) [1].

On chauffe la pinite et l'acide stéarique pendant quelques heures entre 200° et 250°, dans un tube scellé. On l'extrait et on la purifie comme la stéarine de la glycérine, dont elle possède l'aspect et les propriétés générales. (Berthelot.)

1. La formule de la pinite étant $C^{6}H^{6}O^{5}$.

PINITE TÉTRASTÉARIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{36}H^{36}O^{4})^{4}$.

(*Pinite distéarique* de Berthelot) [1].

On l'obtient, comme le corps précédent, au moyen de la pinite distéarique et de l'acide stéarique.

PINITE DIBENZOIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

(*Pinite monobenzoïque* de Berthelot) [1].

On la prépare comme la pinite distéarique.

PINITE TÉTRABENZOIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{14}H^{6}O^{4})^{4}$.

(*Pinite dibenzoïque* de Berthelot) [1].

On la prépare comme la pinite tétrastéarique.

---

§ III

ÉTHERS DE LA BERGÉNITE

Les éthers de la *bergénite,* substance découverte par Garreau dans le *Bergenia siberica,* et étudiée par Garreau et Machelard sous le nom de *bergénin,* ont été préparés par Morelle. L'étude de ses principaux éthers l'a conduit à considérer cette substance comme un alcool pentatomique dont la formule serait : $C^{16}H^{10}O^{10}=C^{16}(H^{2}O^{2})^{5}$.

On n'a pu préparer ses combinaisons avec les acides minéraux.

BERGÉNITE MONOACÉTIQUE

$C^{16}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})$.

On chauffe à 100°, en tubes scellés, la bergénite avec l'acide acétique cristalli-

1. Voir la note de la page précédente.

sable; on distille l'excès d'acide acétique dans le vide, afin d'éviter la coloration que prend la matière en s'oxydant à l'air; on reprend le résidu par l'éther anhydre; celui-ci, par évaporation, abandonne la bergénite monoacétique sous forme de petits cristaux. (Morelle.)

BERGÉNITE TRIACÉTIQUE

$$C^{16}(H^2O^2)^2(C^4H^4O^4)^3.$$

On chauffe la bergénite avec du chlorure d'acétyle à 100°, pendant 24 heures, en tubes scellés. On précipite par l'eau, on lave le précipité à l'eau bouillante on le redissout dans l'alcool bouillant, d'où la bergénite triacétique cristallise par refroidissement.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool surtout bouillant, et dans l'éther. Elle fond à 200° et se décompose dès 250°. (Morelle.)

BERGÉNITE PENTACÉTIQUE

$$C^{16}(C^4H^4O^4)^5.$$

On chauffe à 280°, en tubes scellés, pendant 12 heures, la bergénite triacétique avec 8 ou 10 fois son poids d'anhydride acétique. On l'extrait et on la purifie comme la bergénite triacétique. (Morelle.)

BERGÉNITE MONOVALÉRIQUE

$$C^{16}(H^2O^2)^4(C^{10}H^{10}O^4).$$

On chauffe à 175°, en tubes scellés, la bergénite avec de l'acide isovalérique jusqu'à dissoluion complète; il faut avoir soin de faire le vide dans le tube avant de le sceller. On évapore le produit de la réaction dans une étuve chauffée à 100° jusqu'à disparition totale de l'acide isovalérique, et on reprend le résidu par l'éther anhydre qu'on chasse ensuite par distillation. (Morelle.)

BERGÉNITE TRIBENZOIQUE

$$C^{16}(H^2O^2)^2(C^{14}H^6O^4)^3.$$

On la prépare comme la bergénite triacétique au moyen du chlorure de benzoïle. (Morelle.)

CHAPITRE VII

ÉTHERS DES ALCOOLS PENTATOMIQUES A FONCTION COMPLEXE

ÉTHERS DES GLUCOSES ET DES SACCHAROSES

Conformément à la théorie proposée par Berthelot, théorie qui est aujourd'hui généralement adoptée[1], on doit considérer les glucoses comme des alcools polyatomiques complexes, jouant à la fois le rôle d'un alcool pentatomique et d'un aldéhyde monoatomique. Cette fonction est représentée par la formule :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}[-]O^{2}.$$

Quant aux saccharoses, on doit les considérer comme des éthers mixtes formés par l'union de deux molécules de glucoses identiques ou différentes; c'est-à-dire comme des composés jouant 2 fois le rôle d'aldéhyde et 8 fois le rôle d'alcool.

L'histoire chimique des saccharoses est trop intimement liée à celle des glucoses pour en être distraite, elle a été développée dans un autre article. (Voir Encyclopédie, *Alcools*, page 586).

Pour les mêmes raisons, les polysaccharides ou hydrates de carbone tels que les gommes, l'amidon, le ligneux, la cellusose, la tunicine, etc., ont été étudiés dans ce même article (Voir *Alcools*, p. 424 et suiv., 459 et suiv.).

1. Berthelot, *Leçons professées devant la Société chinique de Paris* (1862), p. 276, 327.
— *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 238, 243, 254.
Bouchardat, *Recherches sur la dulcite et les sucres en général* (*Ann. chim. et phys.* [4], t. XXVII, p. 68, 145).

---

§ I

ÉTHERS DES GLUCOSES

I. ÉTHERS DU GLUCOSE ORDINAIRE

(*Éthers du glucose dextrogyre ou dextrose*).

ÉTHYLGLUCOSE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{6}O^{2})O^{2}$.

Ce composé s'obtient, comme l'éthylmannite, en chauffant à 100°, pendant plusieurs jours, un mélange de sucre de canne, d'éther bromhydrique et de potasse. Le contenu du tube est épuisé avec de l'éther ; on chasse celui-ci par distillation et on dessèche le résidu dans le vide, avec le concours d'une légère chaleur.

C'est une substance huileuse, colorée, insoluble dans l'eau, non distillable. Elle réduit le tartrate cupropotassique; traitée par l'acide sulfurique dilué, elle régénère l'alcool et un sucre fermentescible. (Berthelot.)

Les combinaisons du glucose avec les acides minéraux sont très mal connues.

GLUCOSE NITRIQUE

Dans un mélange refroidi et formé de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant, on incorpore peu à peu du glucose pulvérisé ; quand la masse est devenue pâteuse, on la dissout dans un mélange d'alcool et d'éther et on en précipite le glucose nitrique en versant cette solution dans une grande quantité d'eau ; on lave le précipité à l'eau et on l'essore.

C'est un solide insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool éthéré.

Son analyse n'a pas été faite. (Carey Lea.)

GLUCOSES SULFURIQUES

Leur composition et leur constitution ne sont pas exactement connues. Voici ce qui a été fait sur ce sujet.

En dissolvant le sucre de canne dans la moitié de son poids d'acide sulfurique froid, étendant d'eau, et précipitant par l'acétate de plomb le liquide acide préalablement saturé, et débarrassé de l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte, Peligot a obtenu un sel dont la composition est voisine de la formule : $(C^{12}H^{12}O^{12})^4S^2O^6,8PbO$. (?)

Lorsqu'on dissout à basse température dans le chlorure de sulfuryle S^2HClO^6, du glucose, de la dextrine, de l'amidon, de la cellulose, du sucre de lait, on obtient au bout d'un certain temps des prismes quadrangulaires ayant la formule d'un chlorure d'acide *glucose tétrasulfurique* ou d'un éther *chlorhydrotétrasulfurique du glucose*.

Glucose.	: $C^{12}H^{12}O^{12}$	ou $C^{12}H^2(H^2O^2)^5O^2$.
Glucose tétrasulfurique.	: $C^{12}H^{12}S^8O^{36}$	ou $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)^4O^2$.
Glucose chlorhydrotétrasulfurique.	: $C^{12}H^{11}ClS^8O^{34}$	ou $C^{12}H^2(HCl)(S^2H^2O^8)^4O^2$.

GLUCOSE CHLORHYDROTÉTRASULFURIQUE

$$C^{12}H^2(HCl)(S^2H^2O^8)^4O^2.$$

Préparation. — Pour préparer ce dérivé à l'aide du glucose, voici comment l'on opère.

On introduit par petites portions, dans la chlorhydrine sulfurique bien refroidie, le glucose desséché dans le vide $C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2$; vers la fin de l'opération le dégagement d'acide chlorhydrique se ralentit, le liquide devient visqueux et l'on doit élever légèrement la température. A cet instant il faut ajouter très-peu de glucose à la fois et surveiller l'élévation de température, sans quoi il se produirait une décomposition brusque, accompagnée de dégagement de chaleur et de produits gazeux, et semblable à une déflagration. Si l'on a bien opéré, on obtient un liquide épais, coloré, qu'on abandonne à lui-même et qui, au bout d'un temps variable, laisse déposer des cristaux tantôt nets, tantôt confus.

Propriétés. — Ces cristaux, une fois isolés et essorés, sont assez stables. Mais l'eau chaude les dédouble complètement en acide chlorhydrique, acide sulfurique et glucose. Traités par l'eau froide, ils se transforment dans les premiers instants en glucose tétrasulfurique $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)^4O^2$: celui-ci n'a pas été isolé, mais en neutralisant le liquide par les carbonates, on obtient les sels de cet acide qui sont amorphes, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, dextrogyres, et répondant à la formule $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2HMO^8)^4O^2$.

En prolongeant vingt-quatre heures le contact avec l'eau froide, on provoque un dédoublement plus avancé qui donne naissance au glucose trisulfurique dont on ne connaît également que les sels, formés comme ceux du glucose tétrasulfurique, jouissant à peu près des mêmes propriétés et répondant à la formule $C^{12}H^2(H^2O^2)^2(S^2HMO^8)^3O^2$.

Le glucose chlorhydrotétrasulfurique en solution dans la chlorhydrine sul-

furique possède un pouvoir rotatoire (α_D) égal à $+71°, 30' - 73°, 6'$; ce pouvoir rotatoire est le même quelle que soit sa provenance, qu'il ait été préparé avec la dextrine, l'amidon ou le glucose.

Le glucose tétrasulfurique, dans les premiers instants de sa dissolution dans l'eau, possède un pouvoir rotatoire dextrogyre de $+51°$; ce pouvoir rotatoire diminue rapidement, mais devient constant au bout de vingt-quatre heures; à ce moment le glucose tétrasulfurique s'est transformé en glucose trisulfurique. (Claesson.)

En résumé, lorsqu'on traite les glucoses, les saccharoses, les hydrates du carbone en général, par la chlorhydrine sulfurique, on obtient, comme terme final, comme produit stable de la réaction, le glucose chlorhydrotétrasulfurique. Ce corps peut donc servir, avec l'acétochlorhydrose ou glucose tétracétochlorhydrique de Colley (voy. plus bas), à fixer la valeur du glucose en tant qu'alcool pentatomique, puisque ces deux corps sont deux des rares éthers cristallisés que forme ce corps.

GLUCOSE MONOPHOSPHORIQUE

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(PH^3O^8)O^2.$$

Ce composé prend naissance dans la réaction de l'oxychlorure de phosphore sur l'hélicine (Voir ce mot).

On n'a préparé que ses sels, et encore un petit nombre seulement. Ce sont :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(PHNa^2O^8)O^2. — C^{12}H^2(H^2O^2)^4(PHPb^2O^8)O^2. — C^{12}H^2(H^2O^2)^4(PH^2PbO^8)O^2.$$

(Amato.)

Les combinaisons du glucose avec les acides organiques sont beaucoup mieux connues, bien qu'elles soient peu stables. Nous répéterons ici ce que nous dirons plus tard de la mannite et de la dulcite; le produit de leur saponification par les alcalis régénère non le glucose, mais la glucosane son anhydride; et même, si la température est élevée, le glucose est en partie détruit. Il faut, pour régénérer le glucose, avoir recours aux acides étendus : réaction qui rentre dans les propriétés générales des éthers et qui trouve ici sa principale et sa plus caractéristique application. Celle-ci n'est pas particulière au glucose, elle s'applique à tous les glucosides en général.

GLUCOSE DIACÉTIQUE

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2O^2.$$

GLUCOSE TRIACÉTIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}O^{2}$.

Ces deux corps prennent naissance, accompagnés de composés acétiques dérivant de molécules glucosiques condensées, dans la réaction de l'anhydride acétique sur le glucose à 120°.

On chauffe en vase ouvert ; à 120° environ, du glucose avec deux fois et demie son poids d'anhydride acétique ; la réaction, qui est très vive, est terminée en quelques instants ; le produit est étendu d'eau et évaporé au bain-marie jusqu'à élimination complète de l'acide acétique. Le résidu est épuisé par la benzine bouillante.

La partie insoluble est constituée par le *glucose diacétique,* qu'on purifie en dissolvant dans l'eau, décolorant par le noir animal, filtrant et évaporant dans le vide.

La solution benzénique abandonne par évaporation le *glucose triacétique.* Celui-ci, chauffé à 140° en présence de l'anhydride acétique, se transforme en un corps qui paraît être une glucosane *triacétique.* Ces deux composés acétiques se présentent sous forme de matières amorphes, légèrement jaunâtres, solubles dans l'eau et l'alcool. (Schützenberger et Naudin[1].)

GLUCOSE HEXACÉTIQUE

$C^{36}H^{22}O^{22}$.

En chauffant à 100°, pendant cinquante heures, du glucose desséché, ou du sucre de canne, avec un excès d'acide acétique, Berthelot a extrait de ce mélange par le procédé employé pour les acétines de la glycérine, un corps répondant à la formule brute $C^{36}H^{22}O^{22}$ et formé en vertu de l'équation $C^{12}H^{10}O^{10} + 6C^{4}H^{4}O^{4} - 6H^{2}O^{2} = C^{36}H^{22}O^{22}$: aujourd'hui que l'on admet pour le glucose la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ et la fonction d'alcool pentatomique, c'est plutôt un dérivé pentacétique ou un dérivé de la glucosane.

C'est un corps liquide, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; il réduit le tar-

1. Le dosage de l'acide acétique dans les glucoses acétiques ne peut s'effectuer en saponifiant ces corps par un alcali et dosant l'alcali employé; en effet, cette saponification ne s'effectue qu'à chaud, et dans ces conditions une partie de l'alcali réagit sur le glucose, en formant de l'acide glucique. Il faut avoir recours à l'acide sulfurique étendu. Voici la manière d'opérer : On chauffe la combinaison acétique en vase clos à 150° avec un volume mesuré de solution normale d'acide sulfurique (1 éq. par litre); la décomposition est complète au bout de deux heures; on sature le liquide refroidi par de l'eau de baryte titrée dont on dose l'excès. Cette méthode est préférable à celle de Franchimont, qui consiste à distillier la combinaison acétique avec de l'acide sulfurique concentré et à recueillir l'acide acétique : d'abord celui-ci est difficilement chassé d'une façon complète, et en outre une partie de la matière sucrée se trouve transformée en acide formique. (Schützenberger et Naudin-Herzfeld.)

trate cupropotassique et régénère, sous l'influence de l'acide sulfurique, étendu de l'acide acétique et du glucose. (Berthelot.)

Ces dérivés acétiques sont tous dextrogyres.

GLUCOSE ACÉTOCHLORHYDRIQUE

$$C^{12}H^2(HCl)(C^4H^4O^4)^4O^2.$$

On fait réagir à la température ordinaire le chlorure d'acétyle (5 mol.) sur le glucose bien desséché (1 mol.); la réaction est très vive et accompagnée d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique, aussi doit-on enfermer de suite le mélange dans des tubes scellés. Le contenu des tubes est épuisé par le chloroforme et cette solution, après avoir été agitée avec du carbonate de soude sec, est évaporée. On obtient ainsi, comme résidu de l'évaporation du chloroforme, une masse incolore, semi-fluide, cristallisant quelquefois, mais dans des conditions mal déterminées, insoluble dans l'eau, dextrogyre ($\alpha_D = + 149^0$), possédant la composition ci-dessus indiquée.

Ce corps distille dans le vide à 150°-240° en se décomposant partiellement. Il réduit le tartrate cupropotassique, une ébullition prolongée avec l'eau le dédouble complètement. Une solution alcoolique de nitrate d'argent lui enlève tout son chlore. (Colley.)

GLUCOSE ACÉTONITRIQUE

$$C^{12}H^2(AzO^5,HO)(C^4H^4O^4)^4O^2.$$

On l'obtient par la réaction de l'acide azotique fumant sur le corps précédent. On chauffe à 120°, pour chasser l'excès d'acide acétique, le liquide au sein duquel s'est effectuée la réaction du chlorure d'acétyle sur le glucose. Le liquide est ensuite refroidi à 0° et additionné peu à peu de 15 fois son poids d'acide nitrique fumant; la solution terminée, on verse le mélange dans l'eau à 0°. Le précipité floconneux est recueilli, lavé, desséché dans le vide et purifié par cristallisation dans l'alcool chaud.

Il se présente tantôt sous forme de prismes obliques, tantôt sous forme de tables rhomboïdales fusibles à 145°, dont la densité à 18° est égale à 1,5487; il est dextrogyre ($\alpha_j = + 159$); il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, plus à chaud qu'à froid. Une ébullition prolongée avec l'eau le dédouble complètement; l'hydrogène naissant (fer et acide acétique) transforme tout son azote en ammoniaque.

Ce dérivé est important en ce sens qu'il est bien défini, puisqu'il cristallise et qu'il peut servir à fixer la fonction pentalcoolique du glucose. (Colley.)

Citons encore les composés suivants qui, d'après les formules données par Berthelot, paraissent dériver plutôt de la glucosane que de la glucose, conformément à ce qui se passe pour la mannite et la dulcite.

GLUCOSE DIBUTYRIQUE $C^{28}H^{22}O^{14} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})^{2}O^{2}$.

GLUCOSE DISTÉARIQUE $C^{84}H^{78}O^{14} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})^{2}O^{2}$.

GLUCOSE DIBENZOIQUE $C^{40}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}O^{2}$.

On les prépare en chauffant à 100°, en vase clos, pendant 50 à 60 heures, le glucose desséché avec l'acide employé en excès; on les extrait du mélange au moyen de l'éther en opérant comme pour les dulcitanes et mannitanes correspondantes. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, dextrogyres. Le second est solide, les deux autres sont semi-fluides. (Berthelot.)

ÉTHER OCTYLACÉTIQUE DU DIGLUCOSE

On chauffe le glucose triacétique avec un grand excès d'anhydride acétique, à 160°, pendant 6 heures. Le liquide est versé dans une grande quantité d'eau; il se forme un précipité poisseux, épais, coloré, insoluble dans l'eau. On le débarrasse de l'excès d'acide acétique par des lavages réitérés; on le dissout dans l'alcool additionné de noir animal; on filtre; on évapore l'alcool et on dessèche le résidu à 110°. On obtient ainsi un produit solide, d'un jaune clair, amorphe, qui répond à la formule brute $C^{56}H^{38}O^{38}$. Il est isomérique avec le dérivé octoacétylique du saccharose, et par ébullition avec l'eau il régénère l'acide acétique et le diglucose $C^{24}H^{22}O^{22}$, isomère du saccharose. On peut donc admettre que, dans ces circonstances, deux molécules de glucose se soudent en perdant une molécule d'eau et en donnant naissance à un isomère du saccharose, dont le corps en question est le dérivé octoacétylé. En prenant pour formule du diglucose $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{12}H^{12}O^{12})O^{2}$, on peut écrire la sienne $C^{56}H^{38}O^{38} = C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}(C^{12}H^{2}[H^{2}O^{2}][C^{4}H^{4}O^{4}]^{4}O^{2})O^{2}$. (Schützenberger et Naudin.)

On l'obtient aussi en chauffant le glucose à 100° avec de l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude fondu. (Franchimont.)

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool (à 1 pour 100 environ), très soluble dans l'éther. On a donné sur son point de fusion des chiffres très divergents[1]. Cependant Herzfeld prétend l'avoir obtenu cristallisé en chouxfleurs par évaporation de sa solution éthérée, et avoir constaté un pouvoir rotatoire fortement dextrogyre ($\alpha_D = +22°,5$) et un point de fusion situé à 134°. Il réduit le tartrate cupro-potassique. (Herzfeld.)

1. Outre Schützenberger et Naudin, d'autres auteurs ont étudié ses propriétés. Voici les chiffres qui ont été donnés pour le point de fusion : 39°-40° (Demole); 100° (Franchimont); 134° (Herefeld). De parcilles divergences n'ont rien qui doive surprendre, si l'on considère d'une part que les uns ont décrit un corps amorphe, d'autres un corps cristallisé, et de plus que les uns sont partis du glucose, d'autres du saccharose, d'autres enfin de l'amidon ou du produit brut de la transformation de l'amidon en dextrine et glucose sous l'influence de l'acide sulfurique étendu. Il est bien évident que ces auteurs ont entre les mains des corps différents.

II. ÉTHERS DU LÉVULOSE

En dissolvant l'inuline dans le chlorure de sulfuryle, et en opérant comme pour le glucose tétrasulfurique, Claesson a obtenu un corps très instable dont les sels, qui semblent correspondre à un lévulose tétrasulfurique, ne différeraient de ceux du glucose tétrasulfurique que par un pouvoir rotatoire dextrogyre beaucoup plus faible : (+ 11°,30′). D'autres expériences sont nécessaires pour justifier cette supposition, qui, en dehors du dédoublement en acide chlorhydrique, acide sulfurique et lévulose que subit le produit brut de la réaction sous l'influence de l'eau chaude, ne s'appuie que sur des analogies.

III. On ne connaît pas les éthers du *mannitose* ou *glucose inactif.*

IV. ÉTHERS DU GALACTOSE

Claesson a également obtenu avec le sucre de lait et le chlorure de sulfuryle un éther tétrasulfurique du galactose, qui est aussi instable que le dérivé correspondant du lévulose. On l'obtient également comme le glucose tétrasulfurique. (*Voir* ce mot.)

En chauffant pendant 24 heures, à 160°, en tubes scellés, 1 p. de galactose avec 6 à 8 p. d'anhydride acétique, on a obtenu un éther pentacétique du galactose $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}O^{2}$. Ce corps est fusible vers 66°-67°.

V. ÉTHERS DE LA SORBINE

Cet alcool, chauffé avec les acides organiques, contracte des combinaisons analogues à celles que forment les autres matières sucrées. Ces combinaisons n'ont pas été analysées. (Berthelot.)

VI. ÉTHERS DE L'INOSITE OU INOSINE

Lorsqu'on dissout peu à peu l'inosite bien desséchée dans un mélange d'acide azotique fumant (1 vol.) et d'acide sulfurique concentré (2 vol.), bien refroidi, et qu'on étend ensuite le mélange d'eau, on obtient un précipité qui est un mélange d'inosite trinitrée et d'inosite hexanitrée. On le redissout dans l'alcool qui, par évaporation, laisse déposer en premier lieu des cristaux d'inosite hexanitrée, et ensuite, par évaporation des eaux mères, l'inosite trinitrée.

L'inosite trinitrée cristallise en aiguilles ayant pour formule $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(AzO^{5}.HO)^{3}O^{2}$.

L'inosite hexanitrée $C^{12}(AzO^{5}.HO)^{6}$ cristallise en prismes rhombiques, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, détonant par le choc. L'existence de ce dérivé tendrait à faire ranger l'inosite parmi les alcools hexatomiques. (Vohl.)

VII. ÉTHERS DU BORNÉO-DAMBOSE

(*Éthers du Dambose*)

On a considéré comme des éthers méthylique et diméthylique du dambose $C^{12}H^{12}O^{12}$, deux substances homologues, la *bornésite* $C^{14}H^{14}O^{12}$ et la *dambonite* $C^{16}H^{16}O^{12}$, matières sucrées retirées du suc de diverses espèces de caoutchouc.

BORNÉSITE $C^{14}H^{14}O^{12} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{2}$.

On la retire du suc du caoutchouc de Bornéo; sa purification est difficile, à cause de la grande quantité de matières salines que renferme ce caoutchouc. Purifiée par des traitements convenables, elle se présente sous forme de prismes quadrangulaires, transparents, dérivés du prisme rhomboïdal droit. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 95 %, surtout bouillant; ils fondent sans altération à 175° et se subliment à 205°, mais en se décomposant partiellement.

La bornésite dévie à droite le plan de la lumière polarisée ($\alpha_D = +32°$ environ); elle ne fermente pas; elle ne réduit le tartrate cupro-potassique qu'après une ébullition de quelques instants avec l'acide sulfurique étendu. Traitée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentrés, elle fournit un produit nitré fusible à 30°-35° et détonant par le choc.

Chauffée en vase clos à 120° avec un excès d'acide iodhydrique fumant, elle se dédouble en éther méthyliodhydrique et en *bornéo-dambose* $C^{12}H^{12}O^{12}$, fusible à 220° :

$$C^{14}H^{14}O^{12} + HI = C^{2}H^{3}I + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

(A. Girard.)

DAMBONITE $C^{16}H^{16}O^{12} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}O^{2}$.

On l'obtient en épuisant par l'alcool le suc desséché du caoutchouc du Gabon, matière que les indigènes appellent *n'dambo*.

Elle est très soluble dans l'eau, d'où elle cristallise en prismes obliques ayant pour formule $C^{16}H^{16}O^{12} + 3H^{2}O^{2}$. Elle est également assez soluble dans l'alcool; ce véhicule l'abandonne par évaporation sous forme de prismes droits à base rhombe qui sont anhydres. Elle est inattaquable par les acides et les alcalis, même concentrés. Elle ne réduit pas le tartrate cupro-potassique; elle ne subit pas la fermentation alcoolique; elle est sans action sur la lumière polarisée. Elle fond à 190° et se volatilise à 200°-210°.

Elle réagit à froid sur l'acide iodhydrique fumant, et à 110° sur l'acide chlor-

hydrique, pour former de l'iodure ou du chlorure de méthyle et du dambose $C^{12}H^{12}O^{12}$, qu'on isole en précipitant par l'alcool à 95 % le produit brut de la réaction :

$$C^{16}H^{16}O^{12} + 2HI = 2C^{2}H^{3}I + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

(A. Girard.)

ACIDE DAMBOSULFURIQUE.

Le *dambose*, broyé à froid avec de l'acide sulfurique concentré, se dissout sans se colorer et fournit un acide incristallisable, l'*acide dambosulfurique*, dont le sel de baryum est amorphe, très soluble dans l'eau, et possède la composition $C^{12}H^{2}(S^{2}HBaO^{8})^{2}(H^{2}O^{2})^{3}O^{2} + 5H^{2}O^{2}$.

L'acide dambosulfurique réduit directement le tartrate cupropotassique, ce que ne fait pas le dambose normal. (A.Girard.)

VIII. ÉTHERS DU MATÉZO-DAMBOSE

MATÉZITE $C^{20}H^{20}O^{18} = C^{18}H^{16}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{16}$.

On rencontre dans les cavités dont est parsemé le caoutchouc de Madagascar (*mateza roritina*) un suc laiteux, qui n'est autre chose qu'une partie de la sève primitive ayant échappé à la coagulation. Ce suc renferme une matière sucrée qu'on a appelée *matézite*.

La matézite cristallise en mamelons très solubles dans l'eau, un peu moins solubles dans l'alcool. Elle fond à 181°, et se sublime lentement, vers 200°-210°, en gouttelettes qui se solidifient peu à peu. Elle possède les propriétés de la dambonite, à part le pouvoir rotatoire : celui-ci est de 79° à droite pour la raie D.

Chauffée avec l'acide iodhydrique fumant, elle se dédouble en iodure de méthyle et *matézo-dambose* $C^{18}H^{18}O^{18}$, substance fusible à 235°, et possédant un pouvoir rotatoire de 6° à droite, tandis que le dambose est inactif sur la lumière polarisée.

$$C^{20}H^{20}O^{18} + HI = C^{2}H^{3}I + C^{18}H^{18}O^{18}.$$

(A. Girard.)

IX. — X. On ne connaît pas encore les éthers de l'*encalyne* ni ceux de l'*arabinose*, substances qui rentrent dans la catégorie des glucoses.

GLUCOSIDES NATURELS

A la suite des éthers des glucoses vient se ranger un groupe assez hétérogène de corps qui existent à l'état naturel dans les végétaux, et qui sont formés par l'union d'une ou de plusieurs molécules d'un glucose avec un ou plusieurs composés très différents : alcools, aldéhydes, acides, etc.... Leur constitution est très compliquée et en général fort peu connue. Ils se dédoublent sous des

influences très diverses : alcalis ou acides étendus comme les glucosides artificiels, ferments figurés ou non figurés (c'est là une de leurs propriétés distinctives). On les nomme *glucosides naturels.* On les classe suivant qu'ils dérivent de tel ou tel glucose, ou qu'ils donnent telle ou telle matière sucrée comme produit principal de dédoublement.

Leur histoire fera l'objet d'un article spécial; c'est là que seront étudiés les glucosides qui donnent parmi leurs produits de dédoublement : la phlorose (Hesse), la ptyalose (Nasse), le dulcitose (Carlet), le mannitose (Gorup-Bezanez); le sucre neutre (Horsin-Déon), le phénose (Carius), le quercitose (Scheibler), etc. Ces substances sont parfois rangées à côté des glucoses; mais leur étude, et surtout celle de leurs éthers, est fort peu avancée : on ne connaît d'eux aucuns dérivés éthérés artificiels, mais seulement des dérivés à fonction mixte qui existent dans la nature et qui seront étudiés à l'article *Glucosides*[1].

---

§ II

ÉTHERS DES SACCHAROSES

L'étude des saccharoses vient après celle des glucoses dont ils sont les éthers mixtes. Mais, pour les raisons développées au commencement du chapitre, elle a été faite à la suite de celle des glucoses. (Voir Encyclopédie chimique : *Alcools et phénols* p. 586 et suiv.).

Nous ne traiterons ici que des éthers des saccharoses; ces éthers ne sont à proprement parler que des éthers dérivés de plusieurs molécules de glucose.

Les saccharoses ne se combinent qu'avec les acides organiques, mais comme cette combinaison s'effectue à chaud et met de l'eau en liberté, les saccharoses se trouvent placés dans des conditions où leur molécule se dédouble; de sorte que les éthers ainsi obtenus peuvent se rattacher à l'un ou à l'autre des glucoses qui résultent de leur dédoublement, ou à tous les deux à la fois. Comme ces composés sont pour la plupart très instables, amorphes, et mal définis en tant que propriétés physiques ou chimiques, il est difficile de les comparer aux éthers des glucoses correspondants.

Nous décrirons donc ici, pour suivre l'usage, les combinaisons des saccharoses avec les acides organiques, bien que leur constitution ne soit pas connue, et que, théoriquement, ils puissent être considérés comme des éthers des glucoses, éthers à fonction complexe renfermant des acides et des alcools pentatomiques à fonction mixte.

1. Voir Encyclopédie chimique : *Glucosides*. Voir aussi : *Alcools et phénols*, p. 564, 565, 698.

§ I. ÉTHERS DU SACCHAROSE PROPREMENT DIT OU SUCRE DE CANNE

Le sucre de canne se combine à 120° aux acides acétique, butyrique, stéarique, tartrique; les composés formés par le premier et le dernier de ces acides ont été seuls analysés.

SACCHAROSES ACÉTIQUES.

En chauffant en vase ouvert le sucre de canne avec 1/2 p. d'anhydride acétique et 3 à 4 p. d'acide acétique, on obtient une solution qui, additionnée d'éther, fournit un précipité. Celui-ci, lavé à l'éther et séché à 100° dans le vide au-dessus de la chaux, présente la composition d'un *saccharose monoacétique* $C^{24}H^{20}O^{20}(C^4H^4O^4)$; c'est une matière solide, amorphe, jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

En chauffant plus longtemps avec un plus grand excès d'anhydride acétique, on obtient un corps offrant la composition d'un *saccharose octoacétique* $C^{24}H^6O^6(C^4H^4O^4)^8$ ou d'un diglucose octoacétique (*Voir* ce mot). Il possède les mêmes caractères que le saccharose monoacétique. (Schützenberger et Naudin.)

Herzfeld a également préparé le *saccharose octacétique* en chauffant le saccharose avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium fondu. Le corps ainsi obtenu est une résine jaune, fusible à 78°, un peu soluble dans l'alcool et l'éther, dextrogyre : $\alpha D = +38°,36$; il ne réduit pas le tartrate cupropotassique; il donne par saponification du saccharose. (Herzfeld.)

Le saccharose, traité par la chlorhydrine sulfurique ne donne pas de résultats nets, le dédoublement de la molécule qui précède la combinaison, n'est pas aussi facile à saisir qu'avec le sucre de lait (*Voir* ce mot). (Claesson.)

(Pour le saccharose tartrique, se reporter aux éthers des acides-alcools.)

II. ÉTHERS DU TRÉHALOSE

Le tréhalose, chauffé à 180° avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, forme en petites quantités des combinaisons neutres de nature éthérée, analogues aux corps gras. Ces combinaisons n'ont pas été analysées. (Berthelot.)

III.-IV. Les éthers du *mélitose* et ceux du *melzitose* ne sont pas connus.

V. ÉTHERS DU MALTOSE

MALTOSE OCTACÉTIQUE $C^{24}H^{6}O^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{8}$.

On le prépare en chauffant à 100° le maltose avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de soude fondu. On le purifie comme le lactose octacétique obtenu par la méthode de Herzfeld.

Il cristallise en petites aiguilles minces, fusibles à 152°. Il est dextrogyre : $\alpha_D = +81°,18$.

VI. ÉTHERS DU LACTOSE

LACTOSE TÉTRACÉTIQUE $C^{24}H^{14}O^{14}(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$.

LACTOSE OCTACÉTIQUE $C^{24}H^{6}O^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{8}$.

Ces deux composés prennent naissance lorsqu'on chauffe en vase ouvert le lactose avec 1/2 partie d'anhydride acétique et 3 à 4 parties d'acide acétique cristallisable : l'attaque est moins vive qu'avec le saccharose, mais la dissolution s'achève par une ébullition prolongée. On verse alors le produit de la réaction dans l'eau; il se forme un précipité visqueux se solidifiant très rapidement; on le sèche à 150°. C'est le lactose octoacétique $C^{24}H^{6}O^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{8}$.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique; il se ramollit vers 52°; son pouvoir rotatoire en solution alcoolique est dextrogyre : $\alpha_D = +51°$.

Les eaux mères d'où s'est effectuée la précipitation du corps précédent sont évaporées à siccité; elles laissent un résidu cristallisant en grumeaux, très déliquescent, dextrogyre ($\alpha_D = +50°,1$), et donnant à la saponification des nombres qui correspondent à la formule du lactose tétracétique $C^{24}H^{14}O^{14}(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$. (Schützenberger et Naudin.)

Le **lactose octacétique** s'obtient encore :

1° En chauffant à 100° le lactose avec l'acétate de soude fondu et l'anhydre acétique (Herzfeld); on le sépare comme dans la méthode précédente, et on le purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther acétique. On obtient ainsi des lamelles rhombiques, dextrogyres, fusibles à 86°, solubles dans la benzine et l'acide acétique cristallisable, réduisant le tartrate cupro-potassique. (Herzfeld.)

2° En remplaçant, dans ces réactions, le lactose par les corps qui résultent de son dédoublement sous l'influence des acides, c'est-à-dire le glucose et le galactose. (Demole.)

Le lactose desséché, traité par la chlorhydrine sulfurique dans les mêmes

conditions que le glucose (Voir *Glucose tétrasulfurique*), laisse déposer des cristaux de *glucose chlorhydro-tétrasulfurique ;* le composé engendré par le galactose restant en solution. C'est donc une preuve palpable de ce que nous annoncions plus haut, à savoir que la molécule des saccharoses se dédouble avant d'entrer en combinaison avec les acides. (Claesson.)

CHAPITRE VIII

ÉTHERS DES ALCOOLS HEXATOMIQUES

§ I

ÉTHERS DE LA DULCITE

La formule de la dulcite et sa fonction d'alcool hexatomique ont été établies par Berthelot. L'étude approfondie de sa constitution, de ses principales combinaisons et de ses éthers est due à Bouchardat, qui a démontré les relations existant entre elle et les glucoses, entre ses éthers et ceux de la dulcitane, et qui a définitivement fixé son rôle d'alcool hexatomique.

Indépendamment des véritables éthers que forme la dulcite avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, il existe une catégorie de composés d'addition, formés par l'union directe de ces hydracides avec la dulcite, molécule à molécule sans élimination d'eau ; combinaisons analogues à celles de mannite et d'acide formique (Knopp), de glycérine et d'acide butyrique (Berthelot), de chlorures, bromures, iodures alcalins avec certaines matières sucrées.

Ces composés se préparent simplement en dissolvant la dulcite dans une solution aqueuse concentrée et froide de l'hydracide. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, la combinaison s'effectue avec une légère absorption de chaleur et les cristaux ne se déposent que si l'on abaisse la température à 0°. Dans le cas des deux autres hydracides, la combinaison a lieu avec un très léger dégagement de chaleur et les cristaux se déposent à la température ordinaire.

Ces corps sont très bien cristallisés. Ils ont pour formules :

$$C^{12}H^{14}O^{12},HCl,3H^2O^2 — C^{12}H^{14}O^{12},HBr,3H^2O^2 — C^{12}H^{14}O^{12},HI,3H^2O^2.$$

Ils ne sont stables qu'à la température ordinaire et à l'abri du contact de

l'air; l'eau, l'alcool les décomposent; les produits de ces décompositions sont la dulcite, l'hydracide et l'eau.

Ils sont dépourvus du pouvoir rotatoire.

(Bouchardat.)

DULCITE DICHLORHYDRIQUE

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2.$$

Préparation. — 1° On l'obtient en chauffant à 100°, en tubes scellés, pendant 48 heures, 1 p. de dulcite avec 10 à 12 p. d'acide chlorhydrique en solution saturée à 0°; par le refroidissement il se dépose de la dulcite dichlorhydrique cristallisée en petites paillettes, qu'on lave avec de l'eau froide pour enlever les eaux mères acides qui les imprègnent et qu'on égoutte sur de la porcelaine dégourdie : on peut en achever la dessiccation à l'étuve, mais à la condition que la température ne dépasse pas 60°.

2° Le produit ainsi préparé est toujours un peu coloré. On obtient une dulcite dichlorhydrique incolore en traitant dans les mêmes conditions la dulcitane monochlorhydrique; celle-ci fixe les éléments de l'acide chlorhydrique sans élimination d'eau :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + HCl = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2.$$

Propriétés. — La dulcite dichlorhydrique est insoluble dans l'eau et l'alcool froids. Ces liquides bouillants la décomposent partiellement en dulcitane chlorhydrique et dulcitane; cette transformation s'effectue complètement par un contact prolongé avec l'eau à 100° ou avec les alcalis. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique en solution saturée à — 10° et forme avec ce corps un composé cristallisé, très instable, analogue à la combinaison de dulcite et d'acide chlorhydrique.

L'ammoniaque alcoolique la transforme à la température de 100° en chlorhydrate d'ammoniaque et dulcitamine :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2 + 3AzH^3 + H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^5(AzH^3) + 2AzH^4Cl.$$

La dulcite dichlorhydrique se dissout dans l'acide nitrique fumant; l'addition d'acide sulfurique concentré sépare de la dulcite chlorhydronitrique

(Bouchardat) $C^{12}H^2(AzO^5,HO)^6(HCl)^2.$

DULCITE DIBROMHYDRIQUE

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)^2.$$

On la prépare comme la dulcite dichlorhydrique, mais il faut chauffer seulement pendant 3 ou 4 heures et employer un acide bromhydrique de densité

égale à 1,7. L'avantage de la deuxième méthode sur la première est encore plus marqué ici que dans le cas de la dulcite dichlorhydrique.

La dulcite dibromhydrique possède des propriétés entièrement semblables à celles de la dulcite dichlorhydrique. (Bouchardat.)

La dulcite chauffée en présence d'acide iodhydrique ne donne pas de produits de substitution comparables aux éthers chlorhydrique et bromhydrique. Dès que la température s'élève, il y a réduction de la matière organique, dépôt d'iode, et formation de produits très complexes, parmi lesquels le plus abondant est l'éther isohexyliodhydrique (Voir *Éthers des alcools hexyliques*). (Erlenmeyer et Wanklyn.)

Il se forme aussi dans cette réaction de l'hydrure de dipropylène. (Bouchardat.)

DULCITE CHLORHYDROBROMHYDRIQUE

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)(HBr).$$

On prépare ce composé en chauffant en tubes scellés, pendant 1 heure, à 100°, 1 p. de dulcitane chlorhydrique avec 12 p. d'acide bromhydrique en solution saturée. Le contenu des tubes se prend en une masse de cristaux qu'on fait égoutter et qu'on lave à l'eau froide :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + HBr = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)(HBr).$$

Elle possède les propriétés de la dulcite dichlorhydrique. Elle est transformée par l'eau bouillante en acide bromhydrique et dulcitane monochlorhydrique; par un grand excès d'acide chlorhydrique à 100° en dulcite dichlorhydrique, par les alcalis en dulcitane; par l'ammoniaque en un sel de dulcitamine.

(Bouchardat).

DULCITE HEXANITRIQUE

$$C^{12}H^2(AzO^5,HO)^6.$$

Préparation. — 1° On dissout 1 p. de dulcite dans 5 p. d'acide azotique; on ajoute au mélange 10 p. d'acide sulfurique pour déterminer la séparation du produit nitrique. (Béchamp.)

2° On triture la dulcite avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'elle soit complètement dissoute; on verse alors dans cette solution un mélange formé de 1 p. d'acide azotique (D = 1.48) et de 2 p. d'acide sulfurique concentré. Au bout d'un certain temps il se sépare des cristaux de dulcite hexanitrique. C'est la méthode qui a déjà été indiquée à propos de l'éthal, de l'érythrite, etc. (Champion.)

Les cristaux ainsi obtenus sont lavés à l'eau froide, purifiés par cristallisation dans l'alcool et séchés à la température ordinaire dans une atmosphère sèche.

La dulcite hexanitrique se décompose vers 40° en acide azotique et en un corps qui paraît être la nitrodulcitane $C^{12}H^{2}(AzO^{5}HO)^{4}$, corps fusible à 120°-150° et moins soluble dans l'alcool que la nitrodulcite.

D'après Béchamp, elle fond à 85°,5.

DULCITE DICHLORHYDROTÉTRANITRIQUE

$$C^{12}H^{2}(HCl)^{2}(AzO^{5},HO)^{4}.$$

On la prépare en dissolvant la dulcite dichlorhydrique dans deux fois et demie son poids d'acide nitrique fumant et en ajoutant le double d'acide sulfurique concentré. Le liquide se prend en une masse de cristaux; ceux-ci sont lavés à l'eau, égouttés, et purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Elle fond vers 108°; elle détone par un choc violent. Elle est insoluble dans l'eau et l'éther, très soluble dans l'alcool, surtout bouillant.

(Bouchardat.)

DULCITE DIBROMHYDROTÉTRANITRIQUE

$$C^{12}H^{2}(HBr)^{2}(AzO^{5},HO)^{4}.$$

On l'obtient de la même manière que la dulcite chlorhydronitrique, au moyen de la dulcite dibromhydrique. Elle fond vers 110°; elle détone très difficilement; ses autres propriétés sont celles de la dulcite chlorhydronitrique. (Bouchardat.)

DULCITE CHLORHYDROBROMHYDROTÉTRANITRIQUE

$$C^{12}H^{2}(HCl)(HBr)(AzO^{5},HO)^{4}.$$

Elle s'obtient, comme les deux composés précédents, en partant de la dulcite chlorhydrobromhydrique.

Elle est cristallisée et fond vers 115°.

(Bouchardat.)

DULCITE TRISULFURIQUE

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(S^{2}H^{2}O^{8})^{3}.$$

Lorsqu'on triture de la dulcite avec de l'acide sulfurique de façon à obtenir une dissolution, et qu'on sature celle-ci par le carbonate de baryte, après l'avoir étendue d'eau, on obtient par évaporation un sel de baryum qui, desséché à 45° environ, a pour composition $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(S^{2}HBaO^{8})^{3}$; c'est un sel amorphe. (Eichler.)

DULCITE DIACÉTIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

On porte à l'ébullition un mélange formé de 12 grammes d'anhydride acétique et de 120 gr. d'acide acétique cristallisable, on y ajoute peu à peu 10 gr. de dulcite et on fait bouillir jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Par refroidissement il se dépose des cristaux qu'on fait recristalliser à deux reprises dans l'eau bouillante pour avoir la dulcite diacétique pure. C'est un corps cristallisé en petites lames minces, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Elle fond vers 175°.

Elle est très-faiblement dextrogyre : $[\alpha_J] = +47'$.

(Bouchardat.)

DULCITE PENTACÉTIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$.

On traite la dulcite pentacétochlorhydrique par l'alcool bouillant, pendant une heure, dans un appareil à reflux. Par refroidissement la dulcite pentacétique cristallise.

Elle constitue des aiguilles très fragiles, fusibles à 163°, insolubles dans l'eau, faiblement solubles dans l'alcool bouillant. Sa solution alcoolique n'agit pas d'une façon appréciable sur la lumière polarisée. Elle se sublime lorsqu'on la chauffe avec précaution, mais en se décomposant partiellement.

(Bouchardat.)

DULCITE HEXACETIQUE

$C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{6}$.

Elle représente l'éther saturé de la dulcite ; aussi prend-elle naissance lorsqu'on chauffe à 180° l'acide acétique anhydre avec les éthers acétiques inférieurs de la dulcite ou de la dulcitane. Elle prend encore naissance lorsqu'on fait réagir, dans les mêmes conditions, l'acide acétique cristallisable ou le chlorure acétique sur la dulcite.

Pour la préparer on chauffe pendant 6 heures, en vases clos, à la température de 180°, un mélange de 1 p. de dulcite et 4 à 5 p. d'anhydride acétique additionné d'acide acétique cristallisable. Les cristaux qui se déposent par refroidissement sont égouttés et purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant ; celui-ci abandonne, par refroidissement, de petites paillettes brillantes, très fragiles, de dulcite hexacétique.

La dulcite hexacétique est fusible à 171°, facilement sublimable vers 240°, surtout lorsqu'on entraîne ses vapeurs par un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène. Elle est très peu soluble dans l'eau froide ou chaude, dans l'alcool froid et l'éther, elle est assez soluble dans l'alcool bouillant. Elle n'agit pas sensiblement sur la lumière polarisée.

(Bouchardat.)

DULCITE PENTACÉTOCHLORHYDRIQUE

$C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}(HCl)$.

On chauffe pendant 6 heures, dans un appareil à reflux, à une température qui ne doit pas dépasser 60°, 1 équivalent de dulcite pulvérisée avec 6 à 8 équivalents de chlorure acétique. On chasse l'excès de ce dernier par distillation, et on lave le résidu à l'alcool froid.

Elle fond vers 60°, mais en se décomposant. Elle est presque insoluble dans l'eau et l'alcool froid : ces dissolvants la décomposent à l'ébullition en donnant naissance à la dulcite pentacétique; l'acide acétique, à 70°, fournit de la dulcite hexacétique.

(Bouchardat.)

DULCITE HEXABENZOIQUE

$C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$.

On chauffe à 150° la dulcite avec 8 équivalents environ de chlorure benzoïque; lorsque le dégagement gazeux a cessé, on porte la température à 200° en faisant traverser le liquide par un courant de gaz acide carbonique afin d'entraîner l'excès de chlorure benzoïque. On ajoute alors au liquide deux fois son volume d'alcool à 90 °/₀ et l'on chauffe pour rendre la masse homogène. Au bout d'un certain temps il se dépose de petits cristaux qu'on lave à l'alcool, puis à l'éther, et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Elle est insoluble dans l'eau même bouillante, de même que dans l'alcool et l'éther froids, elle est peu soluble dans l'alcool bouillant. Elle fond à 147° et se sublime vers 220°, mais avec décomposition partielle. Elle est très difficilement saponifiable par l'eau bouillante ou les alcalis. Traitée par l'acide nitrosulfurique par la méthode de Champion, elle fournit la dulcite hexanitrobenzoïque, la substitution portant non sur la dulcite, mais sur l'acide benzoïque.

(Bouchardat.)

ÉTHERS DE LA DULCITANE

La dulcitane $C^{12}H^{12}O^{10} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}$ est le premier anhydride de la dulcite. Elle a été découverte par Berthelot : l'étude de ses éthers est due en partie à ce savant, mais principalement à Bouchardat.

Ils prennent naissance : 1° comme produits secondaires, dans la préparation des éthers de la dulcite; 2° lorsqu'on saponifie les éthers de la dulcite à la température de 100° par l'eau ou les alcalis étendus; 3° lorsqu'on chauffe les éthers de la dulcite; 4° lorsque, dans la préparation de ceux-ci, on prolonge l'action des réactifs ou on élève trop haut la température : la proportion des éthers de la dulcitane augmente alors presque proportionnellement à ce dernier facteur. Ces propriétés expliquent comment Berthelot, qui appliquait à la dulcite butyrique, stéarique, etc., les procédés de préparation des butyrines et stéarines de la glycérine, n'obtenait que des éthers de la dulcitane ou bien ne régénérait des éthers de la dulcite que de la dulcitane, et comment il avait été amené à émettre cette hypothèse que dans la dulcite, c'était la dulcitane qui jouait le rôle d'alcool polyatomique, de même que la mannitane dans la mannite.

D'après sa formule et son mode de formation, la dulcitane devrait fonctionner comme un alcool pentatomique, mais on n'est jamais parvenu à former des éthers renfermant plus de quatre molécules d'acide monoatomique.

DULCITANE MONOCHLORHYDRIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)$.

Préparation. — 1° On évapore au bain-marie les eaux acides d'où s'est séparée la dulcite dichlorhydrique jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique et toute l'eau aient disparu ; on abandonne cette matière sous une cloche au-dessus d'acide sulfurique ; au bout d'un certain temps elle se prend en une masse cristalline que l'on exprime et que l'on fait redissoudre dans l'éther ; on évapore et il reste un liquide sirupeux qui finit par se solidifier.

2° On peut également traiter pendant quelques instants la dulcite dichlorhydrique par l'eau bouillante et répéter sur cette liqueur le traitement qu'on fait subir aux eaux mères de la préparation de la dulcite dichlorhydrique.

Propriétés. — La dulcitane monochlorhydrique cristallise en longues aiguilles fusibles à 90°; elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle paraît posséder un pouvoir rotatoire dextrogyre très faible $[\alpha_J] + 0°,14'$ à $0°,15'$. L'eau bouillante la saponifie partiellement, les alcalis en solution étendue la saponifient totalement. L'ammoniaque alcoolique donne naissance à la dulcitamine.

Chauffée à 100°, en vase clos, pendant six heures, avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique en solution saturée à 0°, elle se transforme en dulcite dichlorhydrique : c'est même, comme on l'a vu plus haut, le meilleur procédé pour obtenir ce corps. L'acide bromhydrique, dans les mêmes conditions, fournit la dulcite chlorhydrobromhydrique.

(Bouchardat.)

DULCITANE MONOBROMHYDRIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)$.

On la prépare comme la dulcitane monochlorhydrique.

Elle cristallise en longues aiguilles fusibles à 143°; elle n'agit pas sur la lumière polarisée.

Chauffée à 100°, avec 15 fois son poids d'acide chlorhydrique en solution saturée à 0°, elle se transforme en dulcite dichlorhydrique; avec l'acide bromhydrique (D = 1,7), c'est la dulcite dibromhydrique qui prend naissance.

Toutes ses autres propriétés physiques et chimiques, solubilité, dédoublements, etc., sont celles de la dulcitane monochlorhydrique.

(Bouchardat.)

DULCITANE TÉTRABROMHYDRIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)(HBr)^4$.

On chauffe à 100°, pendant quarante-huit heures, la dulcite avec 20 fois son poids d'acide bromhydrique concentré (D=1,85). Le contenu des tubes est étendu d'eau et épuisé avec du chloroforme; la solution chloroformique est agitée avec du noir animal, filtrée et évaporée.

La dulcitane tétrabromhydrique est un liquide visqueux comme de la térébenthine, soluble seulement dans le chloroforme.

Il ne régénère ni dulcite ni dulcitane par l'action soit de l'eau bouillante, soit des alcalis étendus.

(Bouchardat.)

DULCITANE PENTASULFURIQUE

En traitant la dulcite par la chlorhydrine sulfurique avec les précautions indiquées à propos de la mannite hexasulfurique, on obtient un dérivé sulfurique qu'on ne peut amener à cristallisation. Mais celui-ci forme un sel de baryum qui a pour formule $C^{12}H^2(S^2HBaO^8)^5 + 5\,H^2O^2$; ce sel est amorphe, soluble dans l'eau, inactif sur la lumière polarisée. Chauffé pendant longtemps avec de l'eau, il régénère de la dulcitane : aussi l'auteur le considère-t-il comme dérivant de la dulcitane et non de la dulcite. Ce ne serait pas une raison, car on sait quelle est l'action que la chaleur exerce sur les éthers de la dulcite ; ce serait le seul dérivé pentacide de la dulcitane. (Claesson.)

DULCITANE DIACÉTIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

On chauffe à 150° les eaux mères de la préparation de la dulcite diacétique. Le résidu est traité par l'éther, qui sépare les dulcites acétiques; la solution éthérée est neutralisée par le carbonate de potasse et évaporée à siccité; le résidu est repris par l'éther, qui ne dissout que la dulcitane diacétique accompagnée de traces de dulcitane tétracétique; on sépare celle-ci en redissolvant le produit dans l'eau, évaporant le liquide au bain-marie et desséchant le résidu à 120°.

C'est un liquide visqueux à la température ordinaire, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Ses solutions aqueuses dévient légèrement à droite le plan de la lumière polarisée $[\alpha_J] = +1°,31$.

Une ébullition prolongée avec l'eau la dédouble complètement en acide acétique et dulcitane accompagnée d'un peu de dulcite; les solutions alcalines opèrent rapidement la même transformation.

(Bouchardat.)

DULCITANE TÉTRACÉ

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$.

On distille à 150° les eaux mères de la préparation de la dulcite hexacétique, afin de chasser l'excès d'acide acétique. On épuise le résidu par l'éther froid qui dissout les dulcitanes acétiques; on évapore l'éther, on lave le résidu à l'eau froide, qui enlève la dulcitane diacétique; on redissout dans l'éther et on agite cette solution avec de l'oxyde de plomb précipité, afin de la décolorer; on enlève l'oxyde de plomb dissous au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré; on évapore l'éther et on dessèche le résidu à 120°-150°.

Elle a la consistance d'une résine molle; elle est volatile vers 200°.

Elle est idsoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther froids. Elle est dextrogyre $[\alpha^J] = +6°,31$.

(Bouchardat.)

DULCITANE DIBUTYRIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{8}H^{8}O^{4})^{2}$.

On chauffe la dulcite avec l'acide butyrique à 200° pendant quelques heures; on l'extrait et on la purifie comme la mannitane dibutyrique.

Liquide oléagineux peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool absolu et l'éther. (Berthelot.)

DULCITANE DISTÉARIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{36}H^{36}O^{4})^{2}$.

On la prépare comme la dulcitane dibutyrique.
Elle possède les propriétés des stéarines de la glycérine. (Berthelot.)

DULCITANE TÉTRASTÉARIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{36}H^{36}O^{4})^{4}$

On chauffe la dulcite à 220° en présence d'un grand excès d'acide stéarique. On la purifie comme la tristéarine de la glycérine, dont elle possède les propriétés générales. (Berthelot.)

DULCITANE DIBENZOIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

On la prépare comme la mannitane dibenzoïque. C'est un corps résineux, semblable à de la térébenthine comme aspect. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther. (Berthelot.)

DULCITANE TÉTRABENZOIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{14}H^{6}O^{4})^{4}$.

Ce corps se trouve dans les eaux mères de la préparation de la dulcite hexabenzoïque. On évapore ces eaux mères et on les traite par l'éther froid; on agite cette solution éthérée avec du carbonate de potasse et on y verse le double de son volume d'alcool; il se précipite un composé poisseux qu'on purifie par un traitement semblable à l'éther et à l'alcool.

La dulcitane tétrabenzoïque possède l'aspect et la consistance d'une résine. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool froids, très soluble dans l'éther.

Elle n'est saponifiée par l'eau ou les solutions alcalines étendues que si l'on porte la température à 140°-150°, pendant huit heures au moins, en vase clos. (Bouchardat.)

§ II

ÉTHERS DE L'ISODULCITE

On peut considérer comme un éther de l'isodulcite, le *quercitrin*, qui se dédouble sous l'influence des acides étendus, à la manière des glucosides, en *quercétine* et *isodulcite ;* c'est du moins ce qui résulte des travaux de Hlasiwetz et Pfaundler, car d'autres chimistes pensent qu'il existe plusieurs variétés de quercitrin différant par la nature du sucre qui entre dans leur molécule (Voy. *Glucosides*).

Lorsqu'on traite l'isodulcite par un mélange d'acides sulfurique et azotique concentrés, on obtient une poudre amorphe, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, fusible vers 100° et faisant explosion par le choc. Elle possède la composition d'un éther trinitrique de l'*isodulcitane* $C^{12}H^2(H^2O^2)^2(AzO^5, HO)^3$, dérivé de l'isodulcitane $C^{12}H^2(H^2O^2)^5(—)$. (Hlasiwetz et Pfaundler.)

---

§ III

ÉTHERS DE LA MANNITE

Les éthers de la mannite ont été principalement étudiés par Berthelot et par G. Bouchardat.

ÉTHER PROPREMENT DIT DE LA MANNITE

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^5(C^{12}H^{14}O^{12}).$$

On prépare ce corps par déshydration de la mannite.

Préparation. — On chauffe pendant trois heures, à 280°, en tubes scellés, la mannite avec le quart de son poids d'eau. Le produit de la réaction est abandonné à lui-même ; lorsqu'il cesse de déposer des cristaux de mannitane, on le traite par l'alcool absolu froid. Cette solution alcoolique est évaporée à siccité et le résidu est mis à bouillir quelques instants avec de l'eau ; on filtre sur du noir animal et on évapore de nouveau à siccité. Pour achever la purification on lave le produit de l'évaporation avec de l'éther, on le dissout dans l'alcool, on évapore celui-ci et on dessèche enfin à 120°.

Propriétés. — C'est une substance jaunâtre, ayant la consistance de la téré-

benthine; elle est insoluble dans l'éther, très soluble dans l'eau et l'alcool. Elle est lévogyre : $[\alpha_J] = -5°,59$. Elle ne réduit pas le tartrate cupro-potassique et ne fermente pas au contact de la levure de bière. Chauffée avec de l'eau pendant deux heures à 295°, elle se transforme intégralement en mannitane.

(Vignon.)

MANNITE DICHLORHYDRIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2$.

Préparation. — On prépare ce corps en chauffant pendant dix à quinze heures, en tubes scellés, à 100°, 1 partie de mannite avec 15 parties environ d'acide chlorhydrique en solution saturée à 0°. On laisse évaporer spontanément le produit brut de la réaction en le plaçant sous une cloche en présence de vases renfermant les uns de l'acide sulfurique, les autres de la chaux éteinte de façon à absorber l'eau et l'acide. Au bout de plusieurs mois, il se sépare des cristaux que l'on essore et que l'on fait redissoudre dans de l'eau à 80° en présence de noir animal. La mannite dichlorhydrique se dépose soit par refroidissement, soit par évaporation au bain-marie.

Propriétés. — La mannite dichlorhydrique cristallise dans le système clinorhombique; ses cristaux sont hémièdres comme ceux de l'acide tartrique et des tartrates droits, et se clivent suivant la face p [1].

Elle se dissout dans 22 parties d'eau à 14°; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; elle est presque insoluble dans l'alcool et l'éther froids. Elle fond à 174°, mais en se décomposant. Ses solutions dévient à gauche le plan de la lumière polarisée; valeur du pouvoir rotatoire à 14° : $[\alpha]D = -3°,75$.

Une ébullition prolongée avec l'eau la change d'abord en acide chlorhydrique et mannitane monochlorhydrique, puis en acide chlorhydrique et mannitane; les alcalis lui font rapidement subir cette transformation à une température inférieure à 100°; ils sont sans action sur elle à la température ordinaire. (Bouchardat.)

1. Voici les mesures effectuées par Bouchardat :

	Observé.	Calculé.
$m : m$	91°,23	91°,23
$m : g_1$	134°,14	134°,18
$m : p$	91°,50	91°,50
$p : b^{\frac{1}{2}}$	118°,16	118°,16
$m : b^{\frac{1}{2}}$ (adj)	149°,52	149°,54
$m : b^{\frac{1}{2}}$ (non adj.)	92°,12	92°,04
$b^{\frac{1}{2}} : b^{\frac{1}{2}}$	105°,54	101°,50
$b^{\frac{1}{2}} : g_1$	128°,06	129°,05

MANNITE DIBROMYDRIQUE

$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)^{2}$.

On la prépare comme la mannite dichlorhydrique, mais en ayant soin de ne chauffer que pendant deux heures et d'opérer le plus rapidement possible dans la purification par l'eau chaude.

La mannite dibromhydrique est soluble seulement dans l'eau tiède, elle est insoluble dans l'alcool, l'éther, l'eau froide; cette propriété ne permet pas de prendre son pouvoir rotatoire. Elle fond à 178°, mais en se décomposant.

Chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique en solution saturée à 0°, elle se transforme en mannite dichlorhydrique. Ses autres propriétés sont analogues à celles de la mannite dichlorhydrique. (Bouchardat.)

En traitant la mannite par l'acide iodhydrique on n'obtient pas d'éther. La réduction commence dès la température ordinaire; à 100° il y a formation d'éther isohexyliodhydrique (*Voir* ce mot); à 270°-280°, différents carbures prennent naissance. (Voir *Mannite.*)

MANNITE HEXANITRIQUE

$C^{12}H^{2}(AzO^{5}HO)^{6}$.

C'est le seul dérivé nitrique de cet alcool dont la composition est bien certaine.

Ce corps a été découvert par Domonte et Ménard. Ces chimistes représentaient la mannite par la formule $C^{12}H^{12}O^{10} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}$, et leur mannite nitrique par celle d'un dérivé pentanitrique $C^{12}H^{2}(AzO^{5}, HO)^{5}$.

Son mode de préparation et sa véritable composition ont été donnés par Strecker.

Préparation. — On triture de la mannite avec de l'acide azotique fumant ($D = 1,5$), employé en quantité juste suffisante pour la dissoudre; on ajoute alors alternativement, par petites portions et en refroidissant, de l'acide azotique fumant et de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'on ait employé du premier 4 fois 1/2 et du second 10 fois 1/2 le poids de la mannite. Le produit pâteux est essoré, lavé à l'eau, et dissous dans l'alcool chaud, qui l'abandonne par le refroidissement.

Les eaux mères renferment encore de la mannite hexanitrique que l'on précipite par affusion d'eau et que l'on purifie encore par l'alcool chaud.

Propriétés. — Elle se présente sous forme de longues aiguilles blanches, soyeuses, feutrées. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid,

assez soluble dans l'alcool chaud et l'éther. Elle fond à 108°. (Bouchardat.) Elle détone par le choc comme le fulminate de mercure, et on l'a proposée pour remplacer ce corps à cause du moindre danger qui résulte de sa fabrication; la chaleur graduellement appliquée la fait déflagrer sans détonation. (Sobrero.)

Elle est dextrogyre; valeur du pouvoir rotatoire en solution acétique concentrée : $\alpha D = +42°,2$. (Bouchardat.) D'après Müntz et Aubin, quelle que soit la provenance de la mannite qui a servi à la préparer (hydrogénation des sucres dextrogyres, lévogyres ou inactifs), son pouvoir rotatoire est toujours le même : 3 grammes dissous dans 100 grammes d'alcool absolu donnent une déviation de 12,7 degrés saccharimétriques.

Traitée par l'acide sulfurique étendu ou les alcalis hydratés, elle ne régénère pas de mannite. Cependant c'est bien un dérivé azotique et non pas un dérivé nitré. En effet, lorsqu'on additionne sa solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, il y a rapidement dégagement d'ammoniaque avec dépôt de soufre, et la mannite régénérée reste en solution (Dessaignes); traitée de même par l'acétate ferreux, elle est réduite à la longue et perd tout son azote à l'état de bioxyde d'azote (Bichamp) ; l'acide iodhydrique la réduit également à froid. (Mills.)

D'autre part, sa formation à partir de l'acide azotique et de la mannite dégage seulement 21 200 calories, quantité bien inférieure à celle qui se produit dans la formation de véritables composés nitrés. (Berthelot.)

MANNITE TÉTRANITRODICHLORHYDRIQUE

$$C^{12}H^{2}(AzO^{5}HO)^{4}(HCl)^{2}.$$

On traite la mannite dichlorhydrique par 10 fois son poids d'acide nitrosulfurique. Le produit précipité par l'eau est dissous dans l'alcool bouillant; il cristallise par refroidissement de petites paillettes de mannite nitrochlorhydrique.

Ce corps est insoluble dans l'eau et l'alcool froids; il fond vers 145°; ses ses solutions dans l'acide acétique sont légèrement dextrogyres.

(Bouchardat.)

MANNITE TÉTRANITRODIBROMHYDRIQUE

$$C^{12}H^{2}(AzO^{5},HO)^{4}(HBr)^{2}.$$

On la prépare comme le corps précédent.

Ses propriétés sont identiques; ses solubilités dans les différents liquides sont encore plus faibles. Elle fond à 148°. (Bouchardat.)

MANNITE DISULFURIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(S^2H^2O^8)^2$.

MANNITE TRISULFURIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^3(S^2H^2O^8)^3$.

On dissout à froid la mannite dans l'acide sulfurique, et, après avoir étendu d'eau la liqueur, on la neutralise par un carbonate de chaux, de baryte ou de plomb; on filtre, et dans la liqueur filtrée on verse un grand excès d'alcool; il se précipite alors un sel d'un acide mannitisulfurique. D'après les analyses faites par Favre, ce serait un acide mannite disulfurique $(C^{12}H^2(H^2O^2)^4(S^2H^2O^8)^2$, dont les sels de chaux et de baryte solubles dans l'eau froide sont décomposés par l'eau chaude avec formation de sulfates de chaux ou de baryte et donnent avec l'acétate basique de plomb un précipité ayant pour formule $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(S^2Pb^2O^8)^2 + 4\,PbO$.

D'après Knop et Schnedermann, au contraire, c'est un acide mannititrisulfurique $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(S^2H^2O^8)^3$ qui prendrait naissance. Son sel de baryte $C^6H^2(H^2O^2)^3(S^2HBaO^8)^3$ est le seul cristallisé, ceux de potasse, d'ammoniaque, de soude, de plomb, de cuivre, d'argent sont amorphes.

Tous ces sels sont fort instables et on n'a jamais pu en séparer l'acide libre.

MANNITE TÉTRASULFURIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^2(S^2H^2O^8)^4$.

On dissout dans l'eau la mannite hexasulfurique et, après quarante-huit heures de contact, on neutralise par le carbonate de baryte; on filtre et on précipite par l'alcool un sel de baryte de l'acide mannititétrasulfurique : $C^{12}H^2(H^2O^2)^2(S^2HBaO^8)^4$. La solution aqueuse de l'acide est dextrogyre. Valeur du pouvoir rotatoire : $[\alpha_D] = +9^\circ{,}1$. (Claesson.)

MANNITE HEXASULFURIQUE

$C^{12}H^2(S^2H^2O^8)^6$.

On dissout la mannite dans de la chlorhydrine sulfurique; la dissolution s'opère d'abord rapidement et il faut refroidir avec soin, puis, lorsque la réaction se ralentit, on l'achève à l'aide d'une douce chaleur.

Cette solution est dextrogyre et donne pour valeur du pouvoir rotatoire de l'acide mannitihexasulfurique dissous : $[\alpha]_D = +24°,5$.

L'acide formé est incristallisable et fort instable, il n'a donc pu être analysé.

Pour préparer le sel de baryum, on fait couler goutte à goutte la liqueur acide sur des morceaux de glace de façon à l'étendre d'eau sans élévation de température ; on neutralise de suite par le carbonate de baryum, on filtre et on précipite le sel par affusion d'une grande quantité d'alcool : il est cristallin et a pour formule $C^{12}H^2(S^2HBaO^8)^6 + 5H^2O^2$. Les autres sels sont mal définis. (Claesson.)

MANNITE BORIQUE

$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 2BoO^3$.

L'acide borique, les borates alcalins, le borate de chaux, mis en présence de la mannite, forment avec elle de véritables combinaisons dans lesquelles les propriétés des deux corps sont complètement dissimulées. Ainsi, la proportion d'eau qui les dissout est bien inférieure à celle qui serait nécessaire pour dissoudre chacun d'eux séparément ; la mannite rend même le borate de chaux soluble ; enfin leur pouvoir rotatoire est considérable et varie suivant les proportions relatives des composants. Ces phénomènes ont été étudiés par Vignon, Bouchardat, Klein (Voy. *Mannite*).

On décrit, dans les traités de chimie, sous le nom d'acide mannitiborique ou éther borique de la mannite, un corps ayant pour formule $C^{12}H^{14}O^{12}, 2BoO^3$: il doit être considéré d'après sa formule comme un composé d'addition analogue au chlorhydrate de dulcite plutôt que comme un éther borique proprement dit.

On le prépare en chauffant à 140°-150°, pendant sept à huit heures, 20 gr. de mannite avec 15 gr. d'acide borique hydraté $BoO^3, 3HO$; le produit brut est dissous dans l'eau et saturé par le carbonate de baryte ; la liqueur est concentrée jusqu'à ce qu'il se dépose du borate de baryte ; à ce moment on filtre et on ajoute au liquide de l'alcool à 90 %. Il se précipite une poudre blanche ayant pour formule $C^{12}H^{14}O^{12}. 2BoBaO^3$; traitée par l'acide sulfurique étendu dans le but d'isoler l'acide libre, elle donne des cristaux dont l'étude n'a pas été faite. (Klein.)

MANNITE HEXACÉTIQUE $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6$.

Elle prend naissance en même temps que différentes mannitanes acétiques dans l'action de l'anhydride acétique, renfermant 10 à 15 pour 100 d'acide acétique cristallisable, sur la mannite chauffée à 60°. (Schützenberger et Grange.)

Elle se forme également lorsqu'on chauffe la mannite avec de l'anhydride acétique en présence de l'acétate de soude fondu, ou du chlorure de zinc. (Franchimont.)

On la prépare au moyen du procédé indiqué par Bouchardat. On chauffe pendant six heures, à 180°, 18 parties de mannite avec 80 parties d'anhydride acétique. Le produit de la réaction abandonné à lui-même laisse déposer de volumineux cristaux de mannite hexacétique; on la purifie en la dissolvant dans l'acide acétique chaud qui l'abandonne par refroidissement.

La mannite hexacétique est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther froids, un peu soluble dans l'eau et l'alcool bouillants, soluble dans l'acide acétique surtout à chaud.

Elle cristallise dans le système orthorhombique; on n'observe pas de facettes hémédriques[1]. Valeur du pouvoir rotatoire dextrogyre observé en solution acétique : $[\alpha]_D = +18°$. Elle fond à 119°, et se sublime entre 220 et 250° lorsqu'on entraîne ses vapeurs dans un courant d'acide carbonique.

L'eau, les solutions alcalines étendues, la saponifient à 100° en régénérant de la mannite.

ÉTHERS DE LA MANNITANE

Il existe entre la mannite $C^{12}H^{14}O^{2}$ et la mannitane $C^{12}H^{12}O^{10}$ les mêmes relations qu'entre la dulcite et la dulcitane. Les éthers de la mannitane se forment dans des conditions identiques à celles qui donnent naissance aux éthers de la dulcitane. Ce que nous avons dit des combinaisons de la dulcitane s'applique donc de tout point aux composés correspondants de la mannitane.

Les éthers de la mannitane ont été découverts par Berthelot; ils ont été étudiés par ce savant, et plus récemment par G. Bouchardat.

MANNITANE MONOCHLORHYDRIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)$.

On prépare ce corps en faisant bouillir pendant 2 heures environ la mannite dichlorhydrique avec 100 fois son poids d'eau; la liqueur neutralisée par du carbonate de potasse est évaporée à siccité, et le résidu repris par l'éther. La liqueur éthérée est de nouveau évaporée, et le résidu traité à une ou deux reprises par de nouvel éther.

On peut aussi faire subir la même série de traitements aux eaux-mères de la préparation de la mannite dichlorhydrique.

La mannitane monochlorhydrique lorsqu'elle est pure se concrète entièrement, mais il suffit de traces de composés étrangers pour en empêcher la

1. Voici les mesures effectuées par Bouchardat :

		Observé.	Calculé.
1.	m : m	73°,40	73°,40
	$a^2 : a^2$	78,40	78,40
	$a^2 : p$	140,42	140,40
	$m : a^2$	112,02	112,20
	$e_{\frac{1}{2}} : \frac{1}{2}$	130,20	130,54
	$p : e_{\frac{1}{2}}$	114,50	114,33
	$m . e_{\frac{1}{2}}$	137,52	136,43

solidification. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther. Elle est dextrogyre : $[\alpha]_0 = +18°,7'$.

Chauffée à 100° avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme en mannite dichlorhydrique. L'eau bouillante la saponifie en régénérant une mannitane dont le pouvoir rotatoire ($[\alpha]_D = +10°,4$) est sensiblement égal à celui de la mannitane obtenue par ébullition de la mannite avec l'acide chlorhydrique; c'est probablement un mélange de plusieurs composés isomériques ayant des pouvoirs rotatoires différents (Voir *Mannite*) (Bouchardat — Berthelot).

MANNITANE MONOBROMHYDRIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}$.

On la prépare comme la mannitane monochlorhydrique; elle possède d'ailleurs des propriétés entièrement semblables. Elle fond vers 100°. Elle est dextrogyre : $[\alpha]_D = +22°$. (Bouchardat.)

MANNITANE PENTANITRIQUE $C^{12}H^{2}(AzO^{5},HO)^{5}$.

On dissout peu à peu 1 p. de mannitane dans un mélange bien refroidi de 10 p. d'acide sulfurique concentré et de 4 1/2 p. d'acide nitrique fumant ($D = 1,5$). On verse le mélange dans une grande quantité d'eau; le précipité est lavé à l'eau et dissous dans l'éther qu'on évapore; le résidu est desséché dans le vide. (Vignon.)

Cette substance est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle détone par le choc. Elle est dextrogyre $[\alpha]j = +53°,26$. Traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque elle régénère la mannitane primitive. (Vignon.)

D'après Bouchardat, les mannitanes douées de pouvoirs rotatoires différents donnent également des nitromannitanes déviant inégalement la lumière polarisée

L'analyse de cette substance n'a jamais pu être faite. Par analogie, on lui donne pour formule : les uns $C^{12}H^{2}(AzO^{5},HO)^{5}$ (Vignon), les autres $C^{12}H^{2}(AzO^{5},HO)^{4}(H^{2}O^{2})$.

MANNITANE DIACÉTIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

On chauffe la mannite et l'acide acétique cristallisable dans des tubes scellés, pendant 15 à 20 heures, à 200-220°. Le contenu des tubes est neutralisé par du carbonate de soude, et épuisé par l'éther; la solution éthérée est agitée avec du noir animal et évaporée; le résidu est desséché dans le vide. (Berthelot.)

On l'obtient encore, mais accompagnée de beaucoup d'autres dérivés acétiques de la mannite et de la mannitane, en chauffant à 140° la mannite en excès avec un mélange d'anhydride et d'acide acétiques. (Schützemberger.)

C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +22^\circ,6$. L'eau de baryte la décompose en acide acétique et mannitane.

On obtient également dans cette préparation un corps que Schützemberger appelle *mannitane hémiacétique* et auquel il assigne pour composition $C^{28}H^{26}O^{22}$. On peut l'envisager comme de la mannitane diacétique dont une molécule d'acide serait remplacée par une molécule de mannite :

$$C^{28}H^{26}O^{22} = [C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)(C^{12}H^{14}O^{12})].$$

(Schützemberger.)

MANNITANE TÉTRACÉTIQTE $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)^4$.

On évapore à 100° les eaux-mères de la préparation de la mannite hexacétique. Le résidu est épuisé par l'éther; la solution éthérée est agitée avec du carbonate de potasse et évaporée. Le résidu est traité par 10 fois son poids d'eau chaude, qui enlève la mannitane diacétique, et enfin purifié par un nouveau traitement à l'éther.

La mannitane tétracétique, d'abord liquide, finit par se prendre en cristaux possédant la même composition que le liquide qui les baigne. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique concentré. Ses solutions sont dextrogyres ; valeur du pouvoir rotatoire à 19° $(\alpha_D) = +25^\circ$.

Elle est décomposée partiellement par l'eau bouillante, totalement par les solutions alcalines à 100°, en acide acétique et mannitane. Chauffée longtemps avec l'anhydride acétique, elle se transforme partiellement en mannite hexacétique. (Bouchardat.)

MANNITANE DIBUTYRIQUE $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^8H^8O^4)^2$.

On fait réagir à 200° pendant 10 heures l'acide butyrique sur un excès de mannite ; on la purifie comme la mannitane diacétique.

C'est une matière semi-fluide, mêlée de cristaux microscopiques, et semblable à de l'oléine qui se fige. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. (Berthelot.)

MANNITANE TÉTRABUTYRIQUE $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^8H^8O^4)^4$.

On chauffe la mannite à 220°-250° avec un grand excès d'acide butyrique ; on la purifie comme la mannitane acétique correspondante.

Liquide visqueux, soluble dans l'alcool. (Berthelot.)

MANNITANE DIPALMITIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{32}H^{32}O^{4})^{2}$.

On chauffe en tubes scellés, pendant 15 à 20 heures, à 120°, l'acide palmitique avec un excès de mannite. On l'extrait et on la purifie comme la palmitine de la glycérine. C'est une substance solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

MANNITANE TÉTRASTÉARIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{36}H^{36}O^{4})^{4}$.

On la prépare en chauffant à 200°-250° l'acide stéarique en excès avec la mannite ou la mannitane. On l'extrait et on la purifie comme la mannitane dipalmitique.

Elle est solide, fond comme la stéarine et se dissout dans l'éther, mais surtout dans le sulfure de carbone. (Berthelot.)

MANNITANE DIOLÉIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{36}H^{34}O^{4})^{2}$.

On la prépare et on la purifie comme la mannitane dipalmitique. Elle ressemble à de la cire. (Berthelot.)

MANNITANE DIBENZOIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{14}H^{6}O^{4})$.

On la prépare comme la mannitane diacétique ; mais on doit, pour l'avoir pure, réitérer les traitements de purification.

C'est une substance molle, s'étirant en fils. Elle est très soluble dans l'alcool et l'éther. (Berthelot.)

MANNITANE SUCCINIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{8}H^{6}O^{8})$.

On l'obtient en chauffant à 170° en vase clos l'acide succinique avec un excès de mannite, et en purifiant le produit de la réaction comme on l'a vu pour les corps précédents.

C'est une substance solide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Une ébullition prolongée avec l'eau la saponifie complétement. (Bemmelin.)

MANNITANE QUINOVIQUE (voir *Glucosides*).

MANNITANE DIÉTHYLIQUE $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{4}H^{6}O^{2})^{2}$.

On chauffe la mannite, à 100°, pendant 30 ou 40 heures, en tubes scellés, avec de la potasse, un peu d'eau et de l'éther éthylbromhydrique. Le contenu des tubes est agité avec de l'éther à plusieurs reprises; la solution éthérée est évaporée au bain-marie et le résidu chauffé dans le vide.

C'est un liquide incolore, sirupeux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. (Berthelot.)

ÉTHERS DU MANNIDE

Le mannide $C^{12}H^{10}O^{8}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}$ est le second anhydride de la mannite. Il a été découvert par Berthelot et étudié récemment par Fauconnier[1] qui l'a décrit sous le nom d'isomannide et qui a préparé quelques-uns de ses éthers.

Bien que sa formule soit par analogie celle d'un alcool tétratomique, il paraît fonctionner comme alcool diatomique.

ISOMANNIDE MONOMETHYLIQUE $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{10}O^{8})$.

On le prépare comme le dérivé éthylique en substituant l'iodure de méthyle à l'iodure de d'éthyle.

Il constitue des cristaux fusibles à 44-45° et volatils à 174° sous une pression de 24^{mm}. (Fauconnier.)

ISOMANNIDE MONOÉTHYLIQUE $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{10}O^{8})$.

On le prépare en chauffant pendant 4 heures à 120°, en tubes scellés, un mélange d'isomannide, d'iodure d'éthyle et de potasse concentrée. Le produit de la réaction est saturé par l'acide carbonique, évaporé à sec au bain-marie, et repris par l'alcool absolu. L'alcool est chassé par distillation et le résidu est rectifié à 165° sous la pression de 17^{mm}.

C'est un liquide incolore, assez mobile, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il bout à 165° sous la pression de 17^{mm}. (Fauconnier.)

1. Le corps obtenu par Fauconnier, bien que présentant la même composition centésimale

ISOMANNIDE DICHLORHYDRIQUE $C^{12}H^6O^4(HCl)^2$.

On fait réagir le perchlorure de phosphore (50 grammes) sur l'isomannide (25 grammes) en chauffant très légèrement dans un appareil à reflux. Le produit brut de la réaction est distillé dans un courant de vapeur d'eau; il se condense dans le récipient des gouttelettes huileuses qui finissent par se solidifier en prenant la forme de lames hexagonales; on le purifie par cristallisation dans l'éther ou l'alcool.

Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et la benzine, très soluble dans l'éther d'où il cristallise par évaporation lente en prismes. Ceux-ci sont fusibles à 49° et bouillent à 143° sous une pression de 45mm. Il n'est pas saponifié par la potasse aqueuse, même à 150°. C'est un corps très stable, sur lequel la plupart des réactifs, perchlorure de phosphore à 125°, acide chlorhydrique à 100°, ammoniaque alcoolique à 100°, sont sans action. (Fauconnier.)

ISOMANNIDE DIFORMIQUE $C^{12}H^6O^4(C^2H^2O^4)^2$.

On l'obtient en chauffant pendant 8 heures, au réfrigérant ascendant, l'isomannide avec 3 fois son poids d'acide formique, et en fractionnant ensuite dans le vide.

Il cristallise en paillettes fusibles à 115° et distillant à 166° sous une pression de 18mm. Il est très soluble dans l'alcool chaud et fort peu dans l'eau froide. (Fauconnier.)

ISOMANNIDE MONOACÉTIQUE $C^{12}H^6O^4(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.

On mélange à froid 15 grammes d'isomannide avec 45 grammes de chlorure d'acétyle; on chauffe ensuite pendant 4 heures dans un appareil à reflux; enfin on rectifie dans le vide.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Il bout à 185°-187° sous la pression de 25mm. (Fauconnier.)

ISOMANNIDE DIACÉTIQUE $C^{12}H^6O^4(C^4H^4O^4)^2$.

On le prépare en faisant bouillir pendant 8 heures au réfrigérant ascendant

que le mannide décrit autrefois par Berthelot, a été regardé par lui comme un isomère et appelé pour cette raison *isomannide*. Nous conserverons cette appellation dans la description des éthers de ce corps.

l'isomannide avec 3 fois son poids d'anhydride acétique. On distille le produit d'abord à la pression ordinaire pour éliminer l'anhydride acétique, puis dans le vide quand le thermomètre atteint 140°.

C'est un liquide visqueux, bouillant à 197°-198° sous une pression de 28^{mm}. Il n'est plus altéré par l'action prolongée d'un excès d'anhydride acétique. (Fauconnier.)

L'étude des éthers de l'isomannide conduit à cette conclusion qu'il fonctionne comme alcool diatomique.

---

§ IV

ÉTHERS DE LA PERSÉITE

Lorsqu'on traite la *perséite*, matière sucrée retirée des graines et des fruits de l'*Avocatier* (*Laurus persea*), par un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré, suivant la méthode de Champion, elle donne naissance à un composé trinitré :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(AzO^{5}.HO)^{3}.$$

Celui-ci est très nettement cristallisé; il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther. Sa solution éthéro-alcoolique est dextrogyre; son pouvoir rotatoire est de $+2°,1$. Il détone violemment par le choc.

(Müntz et Marcano).

Les éthers de la *sorbite* (des baies de sorbier) pas plus que ceux de la *rhamnégite* (provenant du dédoublement de la rhamnégine), n'ont été préparés.

CHAPITRE IX

ÉTHERS DES PHÉNOLS MONOATOMIQUES

§ I. ÉTHERS DES PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-6}O^2$

§ I

ÉTHERS DU PHÉNOL [2]

ÉTHER MÉTHYLPHÉNIQUE

Form. : { Éq. : $C^2H^2(C^{12}H^6O^2)$.
At. : $CH^3.C^6H^5O$.

Syn. : *Éther phénylméthylique*. — *Anisol.*

Préparation. — 1. On soumet à la distillation sèche l'acide anisique, ou acide méthylparaoxybenzoïque, mélangé d'une grande quantité de chaux. (Cahours.)

$$\underbrace{C^{16}H^8O^6}_{\text{Acide anisique,}} + 2CaO = C^2Ca^2O^4 + \underbrace{C^2H^2(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Anisol ou éther méthylphénique.}}$$

1. Pour les Généralités, voir la 1re partie de cet ouvrage.
2. Les éthers, en quelque sorte normaux, du phénol seront seuls traités dans cet article. Les dérivés tels que les acides sulfoconjugués, les produits nitreux de substitution, les oxaléines, phtaléines et analogues, ne rentrent pas dans la classe des éthers ; ils ont d'ailleurs été étudiés dans d'autres volumes de cette Encyclopédie. (Voir Alcools et Phénols, p. 481 et suiv.; p. 484 et suiv.; p. 493 et suiv., etc.
La même restriction s'applique aux autres phénols monoatomiques ou polyatomiques.

2. On fait tomber goutte à goutte de l'éther méthylsalicylique sur de la baryte ou de la chaux chauffée au rouge sombre. (Cahours.)

$$\underbrace{C^2H^2(C^{14}H^6O^6)}_{\text{Éther méthyl-salicylique.}} + 2CaO = C^2Ca^2O^4 + \underbrace{C^2H^2(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Éther méthyl-phénique.}}$$

Dans les deux cas, le produit de la distillation est lavé avec une eau alcaline, séché sur du chlorure de calcium fondu et rectifié à point fixe.

3. On chauffe à 120° ces tubes scellés, le phénol potassé avec de l'iodure de méthyle.

$$\underbrace{C^{12}H^5KO^2}_{\text{Phénol potassé.}} + \underbrace{C^2H^2(HI)}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{C^2H^2(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Éther méthyl phénique.}} + KI$$

On agite le produit avec une solution alcaline, puis avec de l'eau pure; on dessèche et on rectifie. (Cahours.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée.
Il bout à 152°. Densité à 15° = 0,991.

ÉTHER ÉTHYLPHÉNIQUE

Form. : { Éq. : $C^4H^4(C^{12}H^6O^2)$.
At. : $C^2H^5.C^6H^5O$.

Syn[1] : *Éther phényléthylique.* — *Phénétol.*

Préparation. — 1. On distille l'éther éthylsalicylique avec la baryte. (Cahours.)

$$\underbrace{C^4H^4(C^{14}H^6O^6)}_{\text{Éther éthylsalicylique.}} + 2BaO = C^2Ba^2O^4 + \underbrace{(C^4H^4(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Éther éthylphénique.}}$$

2. On chauffe le phénol potassé avec l'iodure d'éthyle. (Cahours.)

$$\underbrace{C^{12}H^5KO^2}_{\text{Phénol potassé.}} + C^4H^4(HI) = \underbrace{C^4H^4(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Éther éthylphénique.}} + KI$$

Dans les deux cas on opère comme on l'a vu pour l'éther méthylphénique.

3. On mélange l'éthylsulfate de sodium avec du phénate de sodium préparé en dissolvant du phénol dans de la soude d'une densité égale à 1,33. On chauffe le tout à 150° pendant quelques heures; par refroidissement, le phénétol vient surnager; il ne reste plus qu'à le laver et à le rectifier. (Kolbe.)

1. La dénomination synonymique d'*éthylphénol* doit être abandonnée; elle est réservée à un phénol $C^8H^{10}O^2$, obtenu en fondant avec la potasse l'acide sulfoconjugué de l'éthylbenzine,

Propriétés. — C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, plus léger que l'eau. Il bout à 172°-175°.

Il donne naissance, sous l'influence de l'acide sulfurique, à des dérivés sulfoconjugués. (V. Dérivés sulfonés des phénols. — Alcools et phénols, p. 481.)

On prépare encore, en chauffant à 110°-120° le phénol potassé (ou le phénol en présence de potasse) avec l'iodure alcoolique correspondant, les éthers suivants :

ETHER PROPYLPHÉNIQUE. $C^6H^6(C^{12}H^6O^2)$. — En at. : $C^3H^7.C^6H^5O$.

Liquide bouillant à 190°-191°. Densité à 20° = 0,9686. (Cahours.)

ÉTHER ISOPROPYLPHÉNIQUE. $C^6H^6(C^{12}H^6O^2)$. En at. : $C^3H^7.C^6H^5O$.

Liquide bouillant à 176°. Densité à 0° = 0,958 ; à 12°,5 = 0,947. (Silva.)

ÉTHER ISOBUTYLPHÉNIQUE. $C^8H^8(C^{12}H^6O^2)$. En at. : $C^4H^9.C^6H^5O$.

Liquide bouillant à 198°. Densité à 16° = 0,9388. (Riess.)

ÉTHER ISOAMYLPHÉNIQUE. $C^{10}H^{10}(C^{12}H^6O^2)$. En at. : $C^5H^{11}.C^6H^5O$.

Liquide bouillant à 224°-225°. (Cahours.)

ÉTHER ALLYLPHÉNIQUE. $C^6H^4(C^{12}H^6O^2)$. En at. : $C^3H^5.C^6H^5O$.

Liquide bouillant à 192°-195. (Henry.)

Lorsqu'on traite son dérivé bromé par la potasse alcoolique, il se forme un corps assez peu stable qui commence à bouillir vers 210°, mais en se polymérisant, et dont la densité à 6° est de 1,246. Ce corps paraît être l'éther éthylpropargylique formé en vertu de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^4(C^{12}H^5BrO^2)}_{\text{Éther allylphénique monobromé.}} + KHO^2 = \underbrace{C^6H^2(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Éther allylpropargylique.}} + KBr + H^2O^2$$

(Henry.)

ÉTHER BENZYLPHÉNIQUE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq. : } (C^{14}H^6)C^{12}H^6O^2\text{—}(C^{12}H^4)C^{14}H^8O^2. \\ \text{At. : } C^7H^7.\ C^6H^5.\ O. \end{cases}$$

Syn. : *Éther phénylbenzylique. Oxyde de benzyle et de phényle.*

Préparation. — On fait réagir l'éther benzylchlorhydrique sur le phénate de potassium, réaction analogue à celle qui sert à préparer les éthers mixtes méthylique ou éthylique. (Lauth et Grimaux.)

Propriétés. — C'est un corps cristallin, fusible à 58°-59° (L. et Gr.), bouillant à 286°-289°. (Sintenis).

Il ne donne pas directement de dérivés chlorés ou bromés de substitution, mais seulement des dérivés nitrés.

En effet, traité par le chlore ou le brome à froid, il donne du trichlorophénol (fusible à 57°-58°) ou du tribromophénol (fusible à 95°) et du chlorure ou du bromure de benzyle. Ce dédoublement est probablement dû à l'action de l'acide chlorhydrique formé dans la première phase de la réaction, car lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en phénol et chlorure de benzyle. On empêche cette saponification en neutralisant par l'oxyde de mercure l'acide chlorhydrique formé : pour cela on dissout l'éther benzylphénique dans l'alcool, on y met en suspension de l'oxyde de mercure précipité et on fait agir peu à peu le chlore ou le brome ; le mélange s'échauffe, et par refroidissement il se sépare une huile qu'on lave à l'alcool et qu'on dissout dans l'éther. Après avoir chassé l'éther, il reste une masse solide qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant : on obtient ainsi le dérivé chloré $(C^{14}H^6)C^{12}H^5ClO^2$ fusible à 71°-71°,5, et le dérivé bromé $(C^{14}H^6)C^{12}H^5BrO^2$ fusible à 59°-59°,5. (Sintenis.)

Dérivés nitrés [1]

1. *Éther benzyl-o-nitrophenylique.* Masse cristalline fusible à 29°.

2. *Éther benzyl-p-nitrophénylique.* Prismes incolores fusible à 106°.

Les deux éthers précédents se préparent en faisant bouillir au réfrigérant à reflux une solution alcoolique de chlorure de benzyle avec le sel potassique de l'orthonitrophénol ou du paranitrophénol.

3. *Éther benzyl-α-dinitro phénylique* $[AzO^4(2)(4)]$. On broie *à froid* le sel d'argent de l'α-dinitrophénol avec l'iodure de benzyle. La température s'élève considérablement ; lorsque la masse est refroidie, on la lave à l'eau chaude, on la dessèche et ou l'épuise par la benzine.

Il cristallise en lamelles incolores fusibles à 149°. Il se scinde : en alcool benzylique et en dinitrophénol sous l'influence de la potasse alcoolique ; en alcool benzylique et en α-dinitraniline fusible à 182°, sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique à 100°.

4. *Éther benzyl-β-dinitrophénylique.* Prismes incolores, fusibles à 76°. On le prépare comme le dérivé α.

5. *Éther benzyl-trinitrophénylique.* On le prépare à l'aide du picrate d'argent et de l'iodure de benzyle.

[1] Les dérivés nitrés provenant de la nitration de la molécule benzylique ont été réunis à ceux qui proviennent de la nitration de la molécule phénylique, à cause de la connexité de leurs modes de préparation et pour la commodité de l'étude.
Voir, pour la désignation des isomères, la note de la page 653.

Il cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 149°. L'ammoniaque alcoolique le transforme en alcool benzylique et trinitraniline.

6. *Éther-p-nitrobenzyl-phénylique*. Lamelles incolores, fusibles à 91°.

7. *Éther-p-nitrobenzyl-p-nitropénylique*. On l'obtient par nitration de l'éther benzyl-p-nitrophénylique.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 183°.

8. *Éther-p-nitrobenzyl-o-nitrophénylique*. Aiguilles fusibles à 129°, obtenues par nitration de l'éther benzyl-*o*-nitrophénylique.

9. *Éther α-dinitrophényl-p-nitrobenzylique* [$AzO^4(_2)(_4) — AzO^4(_4)$]. On le prépare en nitrant les éthers 1, 3, 6, 7, 8. Il fond à 201°,

10. *Éther* β-*dinitrophényl-p-nitrobenzylique* [$AzO^4(_2)(_6) — AzO^4(_4)$]. On l'obtient comme le précédent en nitrant l'éther benzyl-β-dinitrophénylique (4). Il cristallise dans la benzine en longues aiguilles incolores, fusibles à 157°; l'ammoniaque alcoolique le scinde en alcool para-nitrobenzylique et en β-dinitraniline.

(Kumpf.).

En traitant l'éther benzylphénylique par l'acide azotique (D = 1.1), on obtient un isomère fusible à 198°, lequel donne, avec l'ammoniaque alcoolique à froid, de l'alcool para-nitrobenzylique et de l'α-dinitraniline fusible à 174°. (Staedel.)

11. *Éther p-nitrobenzyl-trinitrophénylique*. Cristaux rhombiques, fusibles à 108°. L'ammoniaque alcoolique le scinde à froid en trinitraniline et en alcool para-nitrobenzylique.

ÉTHER PHÉNYLIQUE DU GLYCOL

Form. : { Éq. : $C^4H^2(C^{12}H^6O^2)^2$.
{ At. : $C^2H^4.(C^6H^5O)^2$.

Syn. : *Éther éthylénique du phénol*. — *Éthylène-diphénol*.

Préparation. — On fait bouillir pendant 2 heures, au réfrigérant ascendant, 1 mol. de bromure d'éthylène avec 2 mol. de phénol potassé, les deux corps étant dissous dans l'alcool. On épuise par l'alcool bouillant le magma cristallin qui se forme par refroidissement; l'éther se dépose par refroidissement de l'alcool. (Lippmann.)

Propriétés. — Il cristallise en feuillets irisés, insolubles dans l'eau, solubles

dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid, fusibles à 95° (Lippmann) à 98°,5. (Buhr.)

Sa solution chloroformique, additionnée de brome, laisse déposer de petits cristaux insolubles dans le chloroforme, fusibles vers 100° et qui paraissent avoir la composition d'un dérivé tétrabromé $C^4H^2(C^{12}H^4Br^2O^2)^2$. (Lippmann.)

ÉTHER PHÉNYLIQUE DU GLYCIDE

Syn. : *Glycide phénylique. — Épioxyphénylhydrine.*

On ne connaît point les éthers phényliques de la glycérine; mais, en traitant l'épichlorhydrine dissoute dans l'alcool par le phénol potassé, Lippmann a obtenu un corps cristallisé en prismes et qui possède la composition d'un éther monophénylique du glycide : $C^{12}H^4(C^6H^6O^4) = C^6H^2(—)(H^2O^2)(C^{12}H^6O^2)$. Il l'a décrit sous le nom d'épioxyphénylhydrine.

(Lippmann.)

ÉTHER PHÉNYLIQUE DU GLUCOSE

Form. : { Éq. : $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^{12}H^6O^2)O^2$.
At. : $C^6H^{11}O^5.C^6H^5O$.

Syn. ; *Phénate de glucosyle.*

Préparation. — On mélange des solutions alcooliques d'acétochlorhydrose et de phénol sodé.

$$\underbrace{C^{12}H^2(HCl)(C^4H^4O^4)^4O^2}_{\text{Tétracétochlorhydrose.}} + \underbrace{C^{12}H^5KO^2}_{\text{Phénol potassé.}} + \underbrace{4C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^{12}H^6O^2)O^2}_{\text{Éther phénylique du glucose.}} + KC$$
$$+ \underbrace{4(C^4H^4(C^4H^4O^4))}_{\text{Éther acétique.}}$$

Propriétés. — Il constitue de petits cristaux prismatiques fusibles à 171°-172°, solubles dans l'eau, surtout chaude. Il est dextrogyre. L'émulsine le dédouble en glucose et en phénol.

(Michael.)

ÉTHER PHÉNYLIQUE

Form. : { Éq. : $C^{12}H^4(C^{12}H^6O^2)$.
At. : $(C^6H^5)^2O$.

Syn. : *Oxyde de phényle.*

Préparation. — 1. On soumet le benzoate de cuivre à la distillation sèche. Le produit de la distillation est chauffé avec de la soude et distillé avec de l'eau. Le liquide huileux qui se sépare de l'eau est chauffé à 100° pour expulser la benzine qui prend naissance, rectifié à 246°-248°, et plongé dans un mélange réfrigérant. On sépare de la partie restée liquide l'éther phénylique qui se prend en cristaux. (List et Limpricht.)

2. On traite le sulfate de diazobenzol par un excès de phénol; il se dégage de l'azote, même à froid, et il se sépare un liquide épais qu'on chauffe avec de la soude et qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau. Du produit distillé se sépare une huile qui bout à 250°-255°; on extrait l'éther phénylique par refroidissement, comme il a été indiqué plus haut. (Hoffmeister.)

Ce procédé donne un produit plus pur que le précédent qui renferme toujours un peu de diphényle.

Cette réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\underbrace{S^2H.C^{12}H^5Az^2.O^8}_{\text{Sulfate de diazobenzol.}} + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Ether phénylique.}} + \underbrace{S^2H^2O^8}_{\text{Ac. sulfurique.}} + Az^2$$

3. On chauffe dans une cornue du phénol avec la moitié de son poids de chlorure d'aluminium[1] en faisant refluer les vapeurs condensées. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on distille. Le produit obtenu est traité par la soude pour fixer le phénol non transformé, puis distillé avec la vapeur d'eau. Il passe alors un liquide plus léger que l'eau qui est de la benzine, puis une huile dense constituant l'éther phénylique qu'il ne reste plus qu'à purifier par des rectifications. (Merz et Weith.)

4. On distille un mélange de métaphosphate de sodium et de phénol sodé. Il distille une huile brune que l'on traite par la soude caustique et que l'on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe d'abord une huile brune qui est l'éther phénylique formée en vertu de l'équation :

$$\underbrace{2C^{12}H^5NaO^2}_{\text{Phénol sodé.}} + \underbrace{2PNaO^6}_{\text{Métaphosphate de sodium.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Éther phénylique.}} + \underbrace{2PNa^2O^7}_{\text{Pyrophosphate de sodium.}}$$

puis un corps qui cristallise dans le refrigérant et qui est l'éther méthylènephénylique $(C^2H^2)(C^{12}H^4)^2O^2$.

1. En substituant le chlorure d'aluminium au chlorure de zinc primitivement employé par les auteurs, ceux-ci ont obtenu un rendement beaucoup plus considérable.

L'éther phénylique ainsi obtenu possède les caractères de l'éther phénylique ordinaire; seulement il refuse de cristalliser, probablement à cause de la présence d'une très faible quantité d'un corps étranger.

(H. de Niederhaüsern.)

Propriétés. — L'éther phénylique est solide à la température ordinaire. Il fond à 28° et bout à 252°-253°. Il possède une odeur de géranium. Il reste facilement en surfusion et il faut quelquefois pour le faire cristalliser le plonger dans un mélange réfrigérant; il se présente alors sous forme d'aiguilles ou de prismes quadratiques. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther.

C'est un corps très stable. Chauffé à 220° pendant 10 heures avec le perchlorure de phosphore il ne donne pas de benzine monochlorée, mais des corps mal définis dont le mélange distille à 260°-280° et renferment du chlore dans leur composition. La poudre de zinc, l'acide iodhydrique à 250°, l'acide chronique, sont sans action sur lui.

L'acide sulfurique concentré dissout l'éther phénylique en donnant un acide sulfoconjugué dont le sel de baryum soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, renferme $C^{24}H^{8}S^{4}Ba^{2}O^{8}$. On peut en isoler l'acide par l'intermédiaire du sel de plomb et de l'hydrogène sulfuré sous forme de cristaux volumineux. (Hoffmeister.)

Éther phénylique bibromé $C^{12}H^{5}Br(C^{12}H^{5}BrO^{2})$.

On l'obtient en ajoutant peu à peu du brome à l'éther phénylique dissous dans le sulfure de carbone. On fait recristalliser dans l'alcool d'où il se dépose en lamelles nacrées, incolores, fusibles à 53°-55° et bouillant à 360° (Hoffmeister); il fond d'après Mertz et Weith à 58°,5. Il est très soluble dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique et surtout dans l'éther.

Éther phénylique binitré $C^{12}H^{5}[AzO^{4}](C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})$.

On traite l'éther phénylique par l'acide azotique fumant.

Longs cristaux jaunes, soyeux, fusibles à 135°, distillables sans décomposition, et solubles dans les mêmes dissolvants que le dérivé bibromé.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique il se transforme en *éther phénylique biamidé* $C^{12}H^{5}[AzH^{2}](C^{12}H^{5}[AzH^{2}]O^{2})$. Ce corps fond à 185°, il se décompose à la distillation. Il fournit un sulfate cristallisé, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

(Hoffmeister.)

Éthers phényliques trinitrés [1].

1. *Éther α dinitrophényl-orthonitrophénylique* $C^{12}H^{3}[AzO^{4}]^{2}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})$.

$[AzO^{4}(2)(4) — AzO^{4}(2)]$. Il cristallise en petites aiguilles solubles dans le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, fusibles à 119°.

1. Voir la note de la page 653.

2. *Éther α dinitrophényl-paranitrophénylique* $C^{12}H^{2}[AzO^{4}]^{2}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})$. $[AzO^{4}(4)(2) — AzO^{4}(4)]$. Tables irrégulières à 6 pans, solubles dans les mêmes dissolvants que les précédents, fusibles à 114°.

Ces deux éthers se préparent en chauffant vers 160°, en vase clos, une solution alcoolique d'α-dinitrochlorobenzol avec l'orthonitrophénate ou le paranitrophénate de potassium.

Éthers phényliques tétranitrés.

1. *Ether trinitrophényl-orthonitrophénylique* $C^{12}H[AzO^{4}]^{3}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})$. $[AzO^{4}(6)(4)(2) — AzO^{4}(2)]$. Aiguilles incolores fusibles à 172°-173°.

2. *Ether trinitrophényl-paranitrophénylique* $C^{12}H[AzO^{4}]^{3}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})$. $[AzO^{4}(6)(4)(2) — AzO^{4}(4)]$. Cristaux fusibles à 153°.

On obtient les deux éthers précédents en faisant bouillir au réfrigérant ascendant le chlorure de trinitrophénol avec l'orthonitrophénate ou le paranitrophénate de potassium. (Willegordt et Huetlin.)

Oxyde de diphénylène $C^{24}H^{8}O^{2}$.

En distillant l'éther phénylphosphorique sur de la chaux vive, faisant bouillir le produit obtenu avec de la potasse, et exprimant les cristaux formés par refroidissement, Lesimple avait obtenu un produit fusible à 80°-81° et bouillant à 275°. Il l'avait décrit comme l'éther phénylique; mais Hoffmeister le caractérisa comme de l'oxyde de diphénylène. Ce corps prend aussi naissance dans la distillation sèche du phénate de calcium, ainsi qu'il résulte d'expériences récentes de Niederhaüsern.

Pour les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique du phénol, Voir : *Carbures d'hydrogène*, p. 346, 360, 367. *Benzine monochlorée, monobromée, monoiodée.*

ÉTHER PHÉNYLSULFHYDRIQUE ACIDE

Form. : Éq. : $(C^{12}H^{4})(H^{2}S^{2})$.
At. : $C^{6}H^{5}.SH$.

Syn. : *Sulfhydrate de phényle. — Mercaptan phénylique. — Thiophénol.*

Préparation. — 1. On soumet à la distillation sèche le sulfobenzolate de sodium; il se forme en même temps, de l'éther phénylsulfhydrique, de la benzine et de la phénylsulfone. (Kékulé. — Stenhouse.)

2. On réduit par l'hydrogène (poudre de zinc et acide chlorhydrique), le chlorure phénylsulfureux (Vogt) ou le sel de sodium de l'acide sulfobenzolique (Otto). La réaction terminée, on distille le sulfhydrate de phényle dans un cou-

rant de vapeur d'eau. La réduction doit s'opérer sans élévation de température, sans quoi il se forme presque uniquement du bisulfure de phényle.

3. On chauffe un mélange de benzine et de chlorure de soufre avec de la poudre de zinc. Il se déclare une vive réaction; lorsqu'elle est terminée, on soumet le produit brut à la distillation fractionnée pour séparer le sulfhydrate de phényle du bisulfure de phényle et du sulfure de diphénylène simultanément formés. (Schmidt.)

4. Le soufre réagit sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium entre 75° et 80°; il y a formation des trois corps suivants : 1° sulfhydrate de phényle $C^{12}H^4(H^2S^2)$, sulfure de phényle $(C^{12}H^4)^2H^2S^2$, disulfure de diphénylène $2(C^{12}H^4S^2)$; ces deux derniers corps se produisant surtout en quantité notable quand on remplace le soufre par le chlorure de soufre. (Friedel et Crafts.)

Propriétés. — C'est un liquide d'odeur alliacée, insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants ordinaires des éthers. Il bout à 172°-173°. Densité à 24° = 1,078. Les oxydants le transforment en phénylsulfone. Bouilli avec les alcalis, il régénère le phénol.

Lorsqu'on le traite par le chlorure d'acétyle, il donne naissance à un dérivé acétylé bouillant à 228°-230° et qui a pour composition $C^{12}H^8(C^4H^3O^2)S^2$. (Michler.)

L'éther phénylsulfhydrique acide forme des sels ou phénylmercaptides décrits par Voigt :

$C^{12}H^4.HHgS^2$ — $C^{12}H^4.HPbS^2$ — $C^{12}H^4.HAzS^2$ —. Ce sont des précipités cristallins jaunâtres.

Mélangé avec une solution alcoolique de bichlorure de mercure il donne un précipité qui a pour formule $C^{12}H^4.HHgS^2.HgCl$,

ÉTHER PHÉNYLSULFHYDRIQUE NEUTRE

Form. : { Éq. : $(C^{12}H^4)^2H^2S^2$.
At. : $(C^6H^5)^2S$.

Syn. : *Sulfure neutre de phényle.*

Formation. — Ce corps se forme dans les réactions suivantes, où il accompagne le mercaptan phénylique :

1. Action des réducteurs (zinc et acide sulfurique, étain et acide chlorhydrique) sur le chlorure phénylsulfureux.
2. Action du chlorure de soufre sur la benzine en présence de la poudre de zinc.
3. Distillation sèche du sulfobenzolate de calcium.

Il prend encore naissance :

4. Dans la distillation sèche des phénylmercaptides. (Kékulé.)
5. Dans la distillation du phénol avec le sulfure de phosphore. (Kékulé.)
6. Dans la réaction de la thioaniline sur l'azotite d'éthyle. (Krafft.)

7. On soumet le chlorure ou le sulfate de diazobenzol à l'action du sulfhydrate d'ammoniaque ou de l'hydrogène phosphoré, en ayant soin de refroidir, pour éviter les explosions. Il se forme un précipité qui peu à peu se décompose avec formation de sulfure et de disulfure de phényle; le liquide renfermant ces deux produits est soumis à une ébullition de plusieurs heures au réfrigérant ascendant pour activer la décomposition; finalement on le soumet à une série de rectification. (Grœbe et Mann.)

8. On distille le sulfobenzolate de sodium avec le perchlorure de phosphore; le produit distillé est rectifié sur de la poudre de cuivre qui décompose les produits sulfurés autres que l'éther phénylsulfhydrique neutre. (Spring et Krafft.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'odeur alliacée, bouillant à 288°-292°; sa densité est de 1,119. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble en toute proportion dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, l'alcool chaud.

L'acide nitrique concentré le transforme en sulfobenzide $(C^{12}H^5)^2S^2O^4$).

ÉTHER ÉTHYLPHÉNYLSULFHYDRIQUE

Form. { Éq.: $(C^4H^4)(C^{12}H^4)H^2S^2$.
At.: $C^2H^5.C^6H^5.S$.

Syn. : *Éther éthylique du thiophénol.*

On l'obtient en chauffant à 120° le phénylmercaptide de sodium avec l'iodure d'éthyle.

C'est un liquide d'odeur désagréable, bouillant à 204° sous la pression de 745^{mm},5; sa densité à 10° est de 1,0515. (Beckmann.)

ACIDE PHÉNYLSULFURIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^4(S^2H^2O^8)$.
At. : $C^6H^5.SHO^4$.

Les éthers sulfuriques du phénol ne peuvent se préparer directement (voir plus haut); mais on obtient par une méthode détournée le sel de potassium de l'acide phénylsulfurique, en faisant réagir le pyrosulfate de potassium sur le phénol potassé.

Préparation. — On mélange 100 grammes de phénol avec 60 grammes d'hydrate de potasse et 80 à 90 grammes d'eau; on laisse refroidir le mélange et l'on y ajoute 125 grammes de pyrosulfate de potassium pulvérisé. On maintient la masse pendant 8 à 10 heures à la température de 60°-70°, puis on

l'épuise par l'alcool à 95° bouillant. Le phénylsulfate de potassium formé en vertu de l'équation :

$$C^{12}H^{5}KO^{2} + S^{4}K^{2}O^{14} = C^{12}H^{4}(S^{2}HKO^{8}) + S^{2}K^{2}O^{8},$$

se dépose par refroidissement. On le purifie par des cristallisations successives dans l'alcool chaud. On obtient ainsi un rendement de 25 à 30 grammes pour 100 grammes de phénol employé. (Baumann.)

Cette méthode est générale, elle s'applique aux phénols d'atomicité diverse.

Propriétés. — Ce sel, qui a pour formule $C^{12}H^{4}(S^{2}HKO^{8})$, cristallise en grandes lames rhombiques transparentes, grasses au toucher; il est soluble dans 7 fois son poids d'eau à 15°, très peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant.

Chauffé à l'état sec, en vase clos, il ne se décompose qu'à 150°-160° : on obtient alors du bisulfate de potassium en quantité d'autant moindre que l'humidité a été plus complètement exclue, et du paraoxyphnéylsulfite de potassium formé par suite d'une transposition moléculaire.

Chauffé à 100° en vase clos avec de l'eau, il se décompose totalement au bout de quelques heures en phénol et bisulfate de potassium. Cette transformation a lieu également sous l'influence de l'air humide, des acides minéraux énergiques, de l'acide acétique. Les alcalis, même concentrés, n'ont presque pas d'action sur lui, même à la température de 150°.

Le sel de sodium $C^{12}H^{4}(S^{2}HNaO^{8})$ cristallise en aiguilles tranparentes; il est très instable. Le sel de baryum $C^{12}H^{4}(S^{2}HBaO^{8}),5H^{2}O^{2}$ est beaucoup plus stable. Tous deux fournissent à 150° un sel de l'acide paraoxyphénylsulfureux.

L'acide phénylsulfurique libre, préparé en traitant le sel de baryte par l'acide sulfurique se décompose très rapidement, qu'il soit en solution aqueuse ou alcoolique; on n'a jamais pu l'obtenir pur.

L'acide phénylsulfurique existe à l'état salin dans l'urine de cheval. (Baumann.)

ÉTHER CARBONIQUE DU PHÉNOL

Form. { Éq. : $(C^{12}H^{4})^{2}(C^{2}H^{2}O^{6})$.
At. : $(C^{6}H^{5}O)^{2}CO$.

Syn. : *Carbonate de phényle.*

Préparation. — On chauffe à 140°-150°, en vase clos, 3 parties de phénol avec 2 parties de phosgène liquide. Il se forme du chloroxycarbonate de phényle ou éther chloroxycarbonique du phénol et du carbonate de phényle. On ne peut séparer ces deux corps par des distillations fractionnées, car le premier se décompose à chaque distillation en perdant de l'acide chlorhydrique. Le second seul de ces éthers a pu être isolé de la façon suivante : on traite le produit de la réaction par une solution de soude étendue, et l'on obtient

un corps solide que l'on exprime et que l'on fait recristalliser dans l'alcool. (Kempf.)

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 78°. Traité par la potasse en solution alcoolique ou en solution aqueuse très concentrée, il se décompose en carbonate et phénate correspondant. Traité par l'acide nitrique fumant, il donne un dérivé tétranitrique cristallisé ayant pour formule $(C^{12}H^2[AzO^4]^2)^2C^2H^2O^6$, fusible à 125°,5 et décomposable par l'eau à 120°-130° en acide carbonique et dinitrophénol. (Kempf.)

ÉTHER ÉTHYLPHÉNYLCARBONIQUE

Form. { Éq. : $(C^4H^4)(C^{12}H^4(C^2H^2O^6$.
At. : $C^2H^5.C^6H^5,CO^3$.

Préparation. — 1. On traite le phénol potassé par l'éther éthylchlorocarbonique.

$$C^4H^4(C^2HClO^4) + C^{12}H^5KO^2 = (C^4H^4)(C^{12}H^4)C^2H^2O^6 + KCl.$$

2. On fait réagir le chlorocarbonate d'éthyle sur le phénol en présence du chlorure d'aluminium. Le produit de la réaction est versé dans l'eau ; le liquide huileux qui se sépare est repris par l'éther et la solution éthérée est séchée, privée d'éther par distillation, et soumise à une série de fractionnements. (Pawlewsky.)

$$C^4H^4(C^2HClO^4) + C^{12}H^4(H^2O^2) = (C^4H^4)(C^{12}H^4)C^2H^2O^6 + HCl.$$

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 234° ; sa densité est de 1,117 à 0°. (Fatianow.)

D'après Pawlewski, il bout entre 200° et 210° ; sa densité à 0° est égale à 1,1134.

ÉTHERS PHÉNYLBORIQUES

Les combinaisons de phénol et d'acide borique sont peu connues ; celles qui ont été décrites ne paraissent pas constituer des espèces chimiques distinctes et bien définies.

1. En chauffant à l'ébullition, pendant une heure environ, 2 parties d'anhydride borique avec 3 parties de phénol, et en épuisant le produit de la réaction par l'éther, on obtient, après avoir chassé l'éther par distillation, une substance qui paraît être un mélange de monoborate monophénylique $C^{12}H^4(BoO^3,HO)$ et de triborate monophénylique $C^6H^4(BoO^3,HO)2BoO^3$.

On décompose le triborate en chauffant le tout à 150°-180° avec de l'alcool en vase clos. Il ne reste plus, après le départ de l'alcool, qu'une masse ayant à la température ordinaire l'aspect et la consistance de la térébenthine, et pos-

sédant la composition d'un *monoborate monophénylique* $C^6H^4(BoO^3.HO)$. (Schiff et Bechi.)

2. En chauffant pendant plusieurs heures à l'ébullition un mélange d'anhydride borique et de phénol, on finit par obtenir une masse jaune, d'apparence vitreuse, possédant la composition d'un *triborate monophénylique* $C^6H^4(BoO^3.HO)2BoO^3$.

Il est assez rapidement décomposable par l'eau à 100° et surtout par l'alcool à 150°-180°, suivant l'équation :

$$C^6H^4(BoO^3,HO)2BoO^3 + 3C^4H^6O^2 = C^6H^4(BoO^3,HO) + (C^4H^4)^3BoO^3.3HO + BoO^3.3HO.$$

(Schiff et Bechi.)

3. Lorsqu'on chauffe pendant 12 heures à 160°-180° l'éther triéthylborique avec du phénol, on obtient un liquide de consistance visqueuse, lentement décomposable par l'eau, qui paraît être un diborate tétraphénylique ; il se forme en même temps de l'éther éthylphénique :

$$2\,[(C^4H^4)^3BoO^3,3HO] + 5C^{12}H^6O^2 = (C^6H^4)^4(BoO^3,H^2O^2)^2 + C^4H^4(C^{62}H^6O^2) + 5C^4HO^2.$$

Ce corps prend aussi naissance lorsqu'on chauffe à 350° le monoborate monophénylique : $5[C^{12}H^4(BoO^3,HO)] = (C^6H^4)^4(BoO^3.H^2O^2)^2 + C^{12}H^4(BoO^3HO)2BoO^3$. (Schiff.)

4. Enfin, en chauffant le chlorure monophénylborique avec de l'alcool, on obtient l'éther diéthylmonophénylborique. Ce corps a pour formule $(C^4H^4)(C^4H^4)(C^{12}H^4)BoO^3.3HO$ et répond à la triatomicité de l'acide borique. Il bout à 176°. (Michaëlis et Becker.)

ÉTHER TRIPHÉNYLPHOSPHOREUX

Form. { Éq. : $(C^{12}H^4)^3PO^3,3HO$.
At. : $(C^6H^5)^3PO^3$.

Syn. : *Phosphite triphénylique.*

Préparation. — On chauffe vers 250° trois molécules de phénol avec une molécule de trichlorure de phosphore. On fait passer dans le produit un courant d'acide carbonique pour chasser l'acide chlorhydrique formé qui s'est dissous dans le liquide, et l'on rectifie ensuite dans un vide partiel de 200^{mm}.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, inodore, très réfringent, distillant au delà de 360° ; sa densité est de 1,184. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine ; il est peu soluble dans l'eau, qui le décompose à la longue. Les agents oxydants et les agents réducteurs sont sans action sur lui.

Le brome s'y combine énergiquement sans dégagement d'acide bromhydrique pour former un produit d'addition $(C^{12}H^4)^3PO^3.3HO.Br^2$. Celui-ci est décomposable par l'eau avec formation de phosphate triphénylique. (Noack.)

CHLORURE MONOPHÉNYLPHOSPHOREUX : En at. : $C^6H^5O.PCl^2$.

CHLORURE DIPHÉNYLPHOSPHOREUX : En at. : $(C^6H^5O)^2PCl$.

On obtient ces corps en versant peu à peu une molécule de trichlorure de phosphore dans une molécule de phénol anhydre chauffé à son point de fusion; on chauffe ensuite à 140° pour achever la réaction, puis, après avoir chassé l'acide chlorhydrique par un courant d'acide carbonique, on rectifie le produit. A 200°-220° distille le chlorure monophénylphosphoreux ; à 220°-300° le chlorure diphénylphosphoreux ; on rectifie séparément chacun de ces produits.

Le premier de ces corps distille à 216°, sa densité est de 1,348 ; le second distille à 295° sous la pression ordinaire et à 265°-270° sous la pression de 221^{mm}; sa densité à 18° est de 1,221.

L'action de l'eau sur ces deux chlorures donne de l'acide phosphoreux et du phénol.

Quant aux acides phénylphosphoreux $C^{12}H^4(PO^5.3HO)$ et diphénylphosphoreux $(C^{12}H^4)^2(PO^5,3HO)$, ils paraissent se produire en premier lieu en formant des liquides incristallisables; la moindre quantité d'eau les saponifie complètement. (Noack.)

ACIDE MONOPHÉNYLPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^4(PH^3O^8)$.
At. : $C^6H^5.PH^2O^4$.

Il prend naissance en même temps que l'acide diphénylphosphorique dans la réaction de l'anhydride phosphorique sur le phénol.

L'acide libre cristallise en aiguilles dures, fusibles à 97°-98°, très solubles dans l'eau et l'alcool. Il se décompose à la distillation en phénol et acide métaphosphorique.

Son sel de chaux $C^{12}H^4(PHCa^2O^8)$, son sel de baryte $C^{12}H^4(CPHBa^2O^8)$ sont très solubles dans l'eau ; son sel de cuivre $C^{12}H^4(PHCu^2O^8)$ (desséché à 100°) l'est fort peu.

Son **chlorure** $(C^6H^5O)PO.Cl^2$ (en at.) prend naissance en même temps que celui de l'acide diphénylphosphorique. C'est un liquide fortement réfringent, bouillant à 241°-243° et rapidement décomposable par l'eau en acide chlorhydrique et acide phénylphosphorique. (Jacobsen.)

ACIDE DIPHÉNYLPHOSPHORIQUE

Form. { Éq. : $(C^{12}H^4)^2PH^3O^8$.
At. : $(C^6H^5)^2PHO^4$.

Préparation. — 1. En faisant réagir l'anhydride phosphorique sur le phénol, on obtient un mélange d'acide monophénylphosphorique et d'acide diphényl-

phosphorique; on étend d'eau le produit de la réaction et on le sature par de l'hydrate de cuivre; il se forme un sel de cuivre insoluble de l'acide monophénylphosphorique, et il arrive souvent que l'acide diphénylphosphorique reste libre. (Remrold.)

2. Mais cette sorte de précipitation fractionnée est pour ainsi dire impossible à réaliser, si ce n'est accidentellement. Il est préférable de chauffer l'éther triphénylphosphorique avec une quantité calculée d'hydrate de baryte. (Glutz.)

Propriétés. — On peut l'extraire de son sel de baryum au moyen de l'acide sulfurique étendu. On n'a jamais pu l'obtenir cristallisé; c'est un liquide huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool.

Son sel de baryum $(C^{12}H^{4})^{2}PH^{2}BaO^{8}$ et son sel d'argent $(C^{12}H^{4})^{2}PH^{2}AgO^{8}$ sont bien cristallisés. (Glutz.)

Son **chlorure** : en at. $(C^{6}H^{5}O)^{2}PO.Cl.$ prend naissance en même temps que celui de l'acide monophénylphosphorique. On fait réagir à chaud le trichlorure de phosphore sur le phénol pris en quantité équivalente; on distille : le chlorure monophénylphosphorique passe le premier (241°-243°), le chlorure diphénylphosphorique le second. Celui-ci bout à 314°-316°, sous la pression de 272^{mm}. L'eau et les alcalis étendus le décomposent très lentement à froid. (Jacobsen.)

ÉTHER TRIPHÉNYLPHOSPHORIQUE

Form. $\begin{cases} \text{Éq.} : (C^{12}H^{4})^{3}PH^{3}O^{8}. \\ \text{At.} : (C^{6}H^{5})^{3}PO^{4}. \end{cases}$

Syn. : *Phosphate de phényle.*

Préparation. — 1. On dissout à une température peu élevée du perchlorure de phosphore dans du phénol. Le produit de la réaction est traité par l'eau; il se forme alors de l'éther triphénylphosphorique qui cristallise directement, ou bien qui est extrait du mélange par l'éther, qui le dissout. (Jungfleisch.)

2. On chauffe au réfrigérant à reflux une molécule d'oxychlorure de phosphore avec un peu plus de 3 molécules de phénol, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique; on distille l'excès de phénol et l'on soumet le résidu à la distillation dans le vide partiel. On peut aussi agiter le produit de la réaction avec de la soude caustique, qui enlève le phénol, et faire recristalliser le résidu dans l'éther. (Hein.)

3. Lorsqu'on distille le produit de la réaction du perchlorure de phosphore sur le phénol, le résidu de la distillation est constitué par du phosphate triphénylique qui cristallise par refroidissement. (Scrugham.) On peut aussi le purifier par la soude et l'éther, comme ci-dessus. (Glutz.)

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 45°. (Jacobsen.) Il est très facilement soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans l'acide sul-

furique chaud, qui l'abandonne inaltéré par refroidissement. Il fournit avec le brome, à 180° en vase clos, un dérivé tribromé $(C^{12}H^3Br)^3PH^3O^8$ qui cristallise en petites écailles blanches et nacrées. (Glutz.)

ÉTHERS PHÉNYLSULFOPHOSPHORIQUES

ETHER MONOSULFOPHOSPHORIQUE $(C^{12}H^4)^3PH^3S^2O^6$.

On l'obtient en chauffant le phénol avec le chlorosulfure de phosphore, à la température d'ébullition.

Cristaux prismatiques fusibles à 49° et volatils au-dessus de 360° en se décomposant partiellement. Il est insoluble dans l'eau; celle-ci l'altère lentement à 100°. Il se colore en rouge à la lumière. (Schwarze.)

ÉTHER TRISULFOPHOSPHORIQUE. $(C^{12}H^4)^3PH^3S^6O^2$.

On l'obtient par l'action du mercaptan phénylique, sur l'oxychlorure de phosphore.

Prismes fusibles à 72°; l'eau chaude les saponifie, ils se décomposent à la distillation. (Schwarze.)

ÉTHER PERSULFOPHOSPHORIQUE. $(C^{12}H^4)^3PH^3S^8$.

On fait réagir le sulfochlorure de phosphore sur le mercaptan phénylique.

Aiguilles soyeuses, fusibles à 86°, décomposables par la distillation ou l'ébullition avec l'eau. (Schwarze.)

L'éther phénylformique n'est pas connu.

Lorsqu'on fait réagir le chloroforme sur le phénol en présence de la soude il se forme, entre autres produits, un composé répondant à la formule : $(C^{12}H^4)^3C^2H^2O^4.H^2O^2$, en at. : $CH(OC^6H^5)^3$. Tiemann l'a nommé **orthoformiate de phényle**. Cette réaction est calquée sur celle qui donne naissance aux éthers méthyl, éthyl, etc., orthoformiques.

Ses cristaux fondent à 71°,5 et distillent sans altération dans le vide vers 260°. Il n'est pas saponifiable par les alcalis, mais seulement par les acides. (Tiemann.)

En remplaçant le phénol par le thiophénol ou sulfhydrate de phényle, on obtient un corps cristallisé, fusible à 39°,5, saponifiable seulement par les acides et non par les alcalis, et qui possède une formule analogue, le soufre remplaçant l'oxygène. C'est l'**orthothioformiate thiophénylique** : $(C^{12}H^4)^3C^2H^2S^4.H^2S^2$, en at. : $CH(SC^6H^5)^3$. (Gabriel.)

Ces corps ne sont pas des éthers véritables. Leur constitution n'est pas exactement connue : on sait seulement que les acides les scindent en acide formique et en phénol ou en thiophénol.

ÉTHER PHÉNYLACÉTIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})$. At. : $C^{6}H^{5}.C^{2}H^{3}O^{2}$.

Syn. : *Acétate de phényle.*

Formation. — 1. On distille des solutions alcooliques d'acétate de potassium et d'éther phénylphosphorique ; on précipite par l'eau le produit de la distillation ; on rectifie l'huile qui se sépare. (Scrugham.)

2, On chauffe le phénol avec l'acétamide. (Gareschi.)

3. On chauffe en tubes scellés, à 170°, pendant plusieurs jours, 20 parties d'acétate de plomb, 5 parties de phénol et un excès de sulfure de carbone, en ouvrant de temps en temps les tubes pour laisser échapper l'acide carbonique. La réaction terminée, on sépare l'excès de sulfure de carbone par distillation au bain-marie, puis l'excès de phénol par distillation à feu nu. L'éthérification est produite par l'anhydride acétique qui est mis en liberté suivant l'équation :

$$4C^{4}H^{3}PbO^{4}+C^{2}S^{4}=2C^{8}H^{6}O^{6}+4PbS+C^{2}O^{4}.$$

(Brougthon.)

Préparation. — On chauffe le phénol avec le chlorure d'acétyle, puis on distille et l'on rectifie. (Cahours.)

Propriétés. — C'est un liquide ayant pour densité 1,074. Son point d'ébullition n'est pas bien connu ; on a donné les températures suivantes : 190° (Lauth), 190°-194° (Guareschi), 200° (Brougthon).

Il est très facilement saponifié par une solution alcoolique de potasse. Chauffé avec l'aniline, il donne du phénol et de l'acétanilide (Lauth) ; avec le sulfhydrate de potassium, du phénol et du thioacétate de potassium (Kékulé). Traité par le sodium, il donne une foule de produits parmi lesquels on a isolé : l'éther acétique, le phénol potassé, le salicylate de potasse et deux combinaisons cristallisées : l'une fusible à 48°, répondant à la formule $C^{30}H^{12}O^{6}$, l'autre fusible à 158° et répondant à la formule $C^{36}H^{14}O^{8}$ (Hodgkinson et Perkin).

Éther phénylchloroacétique : $C^{12}H^{6}(C^{4}H^{3}ClO^{4})$. En at. : $C^{6}H^{5}.C^{2}H^{2}ClO^{2}$.

On l'obtient en faisant réagir sur le phénol le chlorure d'acétyle chloré $C^{4}H^{2}Cl^{2}O^{2}$.

Il est cristallisé ; il fond à 40°,2 et bout à 230°-235°.

Traité par l'ammoniaque alcoolique à 140°, il donne l'éther phénylamidoacétique $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{3}[AzH^{2}]O^{4})$. (Prévost.)

ÉTHER PHÉNYLŒNANTHYLIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^{4}.(C^{14}H^{14}O^{4})$.
At. : $C^{6}H^{5}.C^{7}H^{13}O^{2}$

On le prépare comme le précédent en faisant réagir sur le phénol le chlorure d'œnanthyle.

Il bout à 275°-280°. (Cahours.)

ÉTHER PHÉNYLCAPRYLIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^{4}(C^{16}H^{16}O^{4})$.
At. : $C^{6}H^{5}.C^{8}H^{15}O^{2}$.

On l'obtient comme l'éther phénylœnanthylique au moyen du chlorure de capryle et du phénol.

Il bout à 300°. (Cahours.)

ÉTHER PHÉNYLBENZOIQUE.

Form. { Éq. : $C^{12}H^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
At. : $C^{6}H^{5}.C^{7}H^{5}O^{2}$.

Syn. : *Benzoate de phényle. Benzophénide.*

Formation. — 1. C'est un des produits de la distillation sèche du benzoate du cuivre (Ettling. — List et Limpricht) ou de l'éther salicylbenzoïque (Gerhardt).

2. On chauffe le phénol avec la benzamide. (Guareschi.)

Préparation. — On chauffe légèrement un mélange de phénol et de chlorure de benzoïle tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique ; le résidu solide est essoré et mis à cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. (Laurent et Gerhardt.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes clinorhombiques [$mn = 100°.48'$; $pm = 98°.30'$. (Dauber.)] Il fond à 68°-70° et bout à 314° (corr.) (Guareschi). Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool. Il n'est facilement saponifié que par la potasse en solution alcoolique.

(Pour les dérivés chlorés, bromés, nitrés, voir les éthers des produits de substitution du phénol.)

ÉTHER PHÉNYLPARATOLUIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^{4}.(C^{16}H^{8}O^{4})$.
At. : $C^{6}H^{5}.C^{8}H^{7}O^{2}$.

Il se forme dans la distillation sèche de l'anhydride mixte toluylsalicylique. Il cristallise en écailles fusibles à 71°-72°. (Kraut.)

ÉTHER PHÉNYLCUMINIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^{4}(C^{20}H^{12}O^{4})$.
At. : $C^{6}H^{5}.C^{10}H^{11}O^{2}$.

Il prend naissance dans la distillation sèche de l'anhydride mixte cumosalicylique, ou d'un mélange de chlorure de cumyle et de salicylate de sodium pris à équivalents égaux. (Kraut.)

On le prépare en distillant le chlorure de cumyle avec le phénol potassé. (Williamson et Scrugham.)

Il cristallise en aiguilles fusibles à 57°-58°. L'acide sulfurique le décompose en acide cuminique et acide oxyphénylsulfureux; la potasse alcoolique en ses deux générateurs.

ÉTHER PHÉNYLSULFOCYANIQUE

Form. { Éq. : $C^{12}H^{4}(C^{2}HAzS^{2})$.
At. : $C^{6}H^{5}.C^{4}AzS$.

Préparation. — Il prend naissance dans la réaction de l'acide sulfocyanique sur le sulfate de diazobenzol suivant l'équation :

$$\underbrace{S^{2}H.C^{12}H^{5}Az^{2}.O^{8}}_{\text{Sulfate de diazobenzol.}} + C^{2}HAzS^{2} = \underbrace{C^{12}H^{4}(S^{2}HAzS^{2})}_{\text{Ether phénylsulfocyanique.}} + Az^{2} + S^{2}H^{2}O^{8}.$$

On le prépare plus facilement en faisant passer un courant de chlorure de cyanogène dans l'alcool tenant en suspension du phénylmercaptide de plomb, et renfermé dans un appareil dont on a préalablement chassé l'air au moyen d'un courant prolongé d'hydrogène. Le chlorure de cyanogène est absorbé avec élévation de température; lorsque cette absorption cesse, on ajoute de l'eau à la solution alcoolique pour en précipiter l'éther phénylsulfocyanique. Celui-ci est recueilli et rectifié. Il se forme d'après l'équation :

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(HPbS^{2})}_{\text{Phénylmercaptide de plomb.}} + \underbrace{C^{2}AzCl}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}(C^{2}HAzS^{2})}_{\text{Ether phénylsulfocyanique.}} + \underbrace{PbCl}_{\text{Chlorure de plomb.}}.$$

Propriétés. — C'est un liquide huileux, incolore, bouillant à 25°, sous la pression de 706 millimètres ; sa densité à 17°,5 est de 1,155. Chauffé à 200° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en sulfhydrate de phényle, acide carbonique et ammoniaque, tandis que son isomère, la sulfocarbimide phénylique, fournit du chlorhydrate d'aniline, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique. (O. Billeter.)

ÉTHER PHÉNYLOXALIQUE

Form. { Éq. : $(C^{12}H^4)^2C^4H^2O^8$.
Form. { At. : $(C^6H^5)^2C^2O^4$.

Syn. : *Oxalate de phényle.*

Préparation. — On chauffe à 115° un mélange formé de 1 p. de phénol, 1 p. d'acide oxalique sec et 1 p. d'oxychlorure de phosphore ; il se fait une vive réaction et il se dégage de l'acide chlorhydrique. On verse le produit dans l'eau ; il se sépare une masse cristalline que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu.

Propriétés. — Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 130°, mais avec décomposition partielle. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool absolu et fort peu soluble dans l'éther. L'eau bouillante, les acides, les alcalis le décomposent en phénol et en acide oxalique. (Nencki.)

(Pour les *oxaléines* du phénol, voir *Encyclopédie chimique*, Alcools, p. 474 et p. 495.)

ÉTHER PHÉNYLSUCCINIQUE

Form. { Éq. : $(C^{12}H^4)^2C^8H^6O^8$.
Form. { At. : $(C^6H^5)^2C^4H^4O^4$.

Syn : *Succinate de phényle.*

On le prépare en chauffant au bain-marie le chlorure de succinyle avec le phénol et distillant ensuite.

Lamelles nacrées fusibles à 118° et distillant sans décomposition à 330° ; ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. (Weselsky.)

(Pour les *succinéines* du phénol, voir *Encyclopédie chimique*, Alcools, p. 474.)

ÉTHERS PHÉNYLPHTALIQUES

Form. { Éq. : $(C^{12}H^5)^2C^{16}H^6O^8$.
At. : $(C^6H^5)^2C^8H^4O^4$.

Syn. : *Phtalates de phényle.*

On les prépare en faisant bouillir le phénol avec le chlorure ortho, méta, ou paraphtalique tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on fait cristalliser le produit dans l'alcool bouillant, qui abandonne l'éther phénylphtalique par refroidissement.

L'éther de l'acide orthophtalique est en petits prismes fusibles à 60° (à 70°, d'après Gerichter).

L'éther de l'acide métaphtalique (ou isophtalique) cristallise en longues aiguilles fines, fusibles à 120°.

L'éther de l'acide paraphtalique (ou téréphtalique) forme de petites aiguilles fusibles à 191°. (Schreder.)

(Pour les *phtaléines* du phénol, voir *Encyclopédie chimique*, Alcools, p. 474 et p. 484.)

ÉTHERS DES PHÉNOLS CHLORÉS [1]

Éther méthylphénique orthochloré. $C^2H^2(C^{12}H^5ClO^2)$. (*Orthochloroanisol.*)

Préparation. — 1. On distille le gaïacol ou méthylpyrocatéhine avec le perchlorure de phosphore.

2. On traite le phénol orthochloré par l'iodure de méthyle et la potasse dissoute dans l'alcool méthylique. (Fischli.)

Éther éthylphénique orthochloré $C^4H^4(C^{12}H^5ClO^2)$.

On l'obtient comme le précédent au moyen du phénol orthochloré et de l'iodure d'éthyle en présence de potasse dissoute dans l'alcool.

Il bout à 208°-208°,5. (Beilstein et Kurbatow.)

Éther phénylbenzoïque orthochloré $C^{12}H^5Cl(C^{14}H^6O^4)$.

On traite par le chlore l'éther phénylbenzoïque.

1. Les différents isomères sont désignés par les positions respectives (1) (2)..., etc., qu'occupent les groupes Cl, Br, AzO^4, AzH^2, dans les phénols substitués qui leur donnent naissance. (Voir *Encyclopédie chimique*, Alcools et Phénols, p. 499.)

Il fond à 87°. La potasse alcoolique en régénère l'acide benzoïque et le phénol monochloré. (Stenhouse.)

Éther méthylphénique parachloré $C^2H^2(C^{12}H^5ClO^2)$.

Préparation. — 1. On traite l'anisol par le perchlorure de phosphore et l'on distille le produit de la réaction après l'avoir lavé avec une solution alcaline et l'avoir desséché sur du chlorure de calcium. (Henry.)

2 On fait réagir sur le phénol parachloré l'iodure de méthyle et la potasse dissoute dans l'esprit de bois. (Beilstein et Kurbatow.)

Propriétés. — Il bout à 198°-202°.

Éther éthylphénique parachloré $C^2H^2(C^{12}H^5ClO^2)$.

On le prépare comme le précédent au moyen du phénol parachloré et de l'iodure d'éthyle en présence de potasse dissoute dans l'alcool (Beilstein et Kurbatow), ou bien au moyen de l'éther éthylphénique et du perchlorure de phosphore. (Henry.)

Il fond à 21° et bout à 210°-212°.

Henry a signalé un troisième isomère fusible à 25° et bouillant à 221°. Il le prépare en faisant réagir le chlorobromure d'éthylène sur le phénol potassé suivant l'équation :

$$C^4H^4ClBr + C^{12}H^5KO^2 = C^4H^4(C^{12}H^5BrO^2) + KBr.$$

On le sépare par distillation fractionnée des produits secondaires qui l'accompagnent.

Éther éthylique du dichlorophénol $C^4H^4(C^{12}H^4Cl^2O^2)$ — [Cl (2) (4)].

On l'obtient comme le précédent à l'aide du dichlorophénol correspondant (dichlorophénol de Laurent).

Il bout à 236°-237°. Il est plus dense que l'eau.

Éther acétique du dichlorophénol $C^{12}H^2Cl^2(C^4H^4O^4)$ — [Cl (2) (4)].

On l'obtient en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le dichlorophénol correspondant.

Il bout à 244°-245°.

Éther éthylique du phénol trichloré $C^4H^4(C^{12}H^3Cl^3O^2)$ — [Cl (2) (4) (6)].

Ses cristaux sont fusibles à 43°-44° et distillent à 246°. (Fischer.)

Éther acétique du phénol trichloré $C^{12}HCl^3(C^4H^4O^4)$ — [Cl (2) (4) (6)].

C'est un liquide bouillant à 261°-262°. (Fischer.)

Ces deux éthers se préparent à l'aide du phénol trichloré (de Laurent) comme les deux éthers correspondants du phénol dichloré. (Fischer.)

ÉTHERS DES PHÉNOLS BROMÉS

Ether méthylphénique parabromé $C^2H^2(C^{12}H^5BrO^2)$.

Formation. — 1. On l'obtient avec l'éther bibromé en traitant l'anisol par le brome à froid.

2. On distille sur un excès de baryte l'acide bromoanisique. (Cahours.)

3. On chauffe à 100°-120°, en vase clos, le phénol bromé avec de la soude et de l'iodure de méthyle. (Körner.)

4. On chauffe l'anisol avec le perchlorure de phosphore. (Henry.)

Il bout à 232°. (Körner.) Densité à 9° = 1,494. (Henry.)

Éther éthylphénique parabromé $C^4H^4(C^{12}H^5BrO^2)$.
Liquide bouillant à 233°. (Lippmann.)

Un isomère de cet éther a été préparé par Weddige en chauffant pendant 3 à 4 heures, dans un appareil à reflux, du bromure d'éthylène avec du phénate de sodium en solution alcoolique. Après avoir chassé l'alcool et lavé le résidu avec une solution alcaline, on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe une huile incolore qui cristallise dans la glace et qui reste alors solide à la température ordinaire, sous forme de cristaux fusibles à 39° et décomposables à la distillation. Ce corps prend naissance en vertu de la réaction :

$$C^4H^4Br^2 + C^{12}H^5NaO^2 = C^4H^4(C^{12}H^5BrO^2) + NaBr.$$

Éther isopropylphénique parabromé $C^6H^6(C^{12}H^5BrO^2)$.
Liquide bouillant à 236°. Densité à 0° = 1,981 ; à 12°,5 = 1,951. (Silva.)
Les deux éthers précédents s'obtiennent par bromuration des éthers correspondants, ou par l'action d'un iodure alcoolique sur le phénol parabromé.

Éther phénylique para (?) bromé (Voir : *Éther phénylique, dérivés bromés*).

Éther méthylique du phénol dibromé $C^2H^2(C^{12}H^4Br^2O^2)$ — [Br (2) (4)].
Il prend naissance dans l'action du brome sur l'anisol (Cahours), ou de l'iodure de méthyle sur le phénol bibromé (Körner.)
Il fond à 54°-59° et distille à 272°.

Éther éthylique du phénol dibromé $C^4H^4(C^{12}H^4Br^2O^2)$ — [Br (2) (4)].
Il prend naissance dans l'action du brome sur le dérivé sulfoconjugué de l'éther éthylphénique (?). Ce sont des prismes monocliniques. (Lippmann.)

Éther méthylique du phénol tribromé $C^2H^2(C^{12}H^3Br^3O^2)$ — [Br (2) (4) (6)].

On l'obtient en faisant réagir à chaud 6 atomes de brome sur 1 molécule d'acide anisique en présence d'eau.

Il cristallise de sa solution alcoolique en prismes fusibles à 87°. (Reineck.)

Lorsqu'on traite l'éther phénylbenzoïque par le brome, on obtient un produit qui est un mélange de deux dérivés mono et dibromés de cet éther; leurs propriétés sont peu connues. (List et Limpricht.)

ÉTHERS DES PHÉNOLS NITRÉS [1]

Éther méthylorthonitrophénylique $C^2H^2(C^{12}H^5[AzO^4]O^2)$.

Il prend naissance en même temps que son isomère (para) lorsqu'on traite l'anisol par l'acide nitrique fumant bien refroidi. (Cahours.)

Préparation. — On le prépare en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le nitrophénate d'argent (Brunck); ou mieux encore, en faisant bouillir un mélange de 139 grammes d'orthonitrophénol, 142 grammes d'iodure de méthyle et 57 grammes de potasse dissoute dans 250 grammes d'alcool méthylique. On précipite par l'eau et l'on rectifie. (Mülhaüser.)

Propriétés. — Il fond vers 9°, et bout à 265° (Brünck), à 276°,5 (Mülhaüser). Densité à 20° = 1,268. Chauffé avec l'ammoniaque à 200°, il fournit l'orthonitraniline. (Salkowski.)

Éther éthylorthonitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^5[AzO^4]O^2)$.

On chauffe à 140°-160° le bromure d'éthyle avec l'orthonitrophénate de potassium dissous dans l'alcool (Groll), ou l'iodure d'éthyle avec l'orthonitrophénate d'argent. (Fritzsche.)

Il bout à 258° (Groll); à 267°-268°. (Förster.)

Éther isobutylorthonitrophénylique $C^8H^8(C^{12}H^5[AzO^4]O^2)$.

On le prépare comme le précédent au moyen du bromure d'isobutyle.

Il bout à 275°-280°. Densité à 20° = 1,1561.

Éther orthonitrophénylique du glycol $C^4H^2(H^{12}H^5[AzO^4]O^2)^2$.

On l'obtient comme les deux précédents en partant du bromure d'éthylène. Il fond à 162°-165°. Il est difficilement soluble dans l'alcool. (Weddige.)

Éther orthonitrophénylphosphorique $(C^{12}H^5[AzO^4])^3PH^3O^8$.

On le prépare en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le phénol orthonitré.

1. Pour les éthers benzylnitrophényliques, nitrobenzylphényliques et nitrobenzylnitrophényliques, Voir *Éther benzylphenylique*, *Dérivés nitrés*.

Il cristallise de sa solution dans le xylène en petits prismes fusibles à 126°. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool froid et l'éther. (Engelhardt et Latschinow.)

Éther orthonitrophénylbenzoïque $C^{12}H^{3}[AzO^{4}](C^{14}H^{6}O^{4})$.

Prismes clinorhombiques fusibles à 55°.

Éther méthylmétanitrophénylique $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})$.

Il cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles aplaties fusibles à 38° et distillant à 258°.

Chauffé avec l'ammoniaque alcoolique à 200° il fournit du phénol métanitré, mais pas de nitraniline comme le fait son isomère. (Salkowski.)

Éther éthylmétanitrophénylique $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2}$.

Cristaux fusibles à 34° et distillant sans décomposition à 169° sous une pression de 70 mm.

Ether méthylparanitrophénylique $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2}.)$

Préparation. — On chauffe au réfrigérant ascendant 100 centimètres cubes d'alcool méthylique, 50 centimètres cubes d'eau, 10 gr. de paranitro-chlorobenzine et 3,5 gr. de potasse. L'éther formé est ensuite distillé dans un courant de vapeur d'eau. (Villegordt.)

Prismes rhombiques fusibles à 51° (Post et Mehrtens), distillant à 258°-260°. (Brunck.)

Chauffé à 200° avec l'ammoniaque il donne de la paranitraniline (Post et Mehrtens.)

Éther éthylparanitrophénylique $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})$.

Il se prépare comme le précédent.

Prismes fusibles à 57°-58° (Fritzche) distillant à 283°. (Andreæ.)

Éther isobutylparanitrophénylique $C^{8}H^{8}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})$.

Liquide bouillant à 285°-290° en se décomposant partiellement. (Riess.)

Ether paranitrophénylique du glycol $C^{4}H^{2}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{2})^{2}$.

Il cristallise en petits prismes fusibles à 142°-143°.

Ces éthers (méta et paranitrés) se préparent comme les dérivés orthonitrés correspondants au moyen du sel de sodium, du phénol nitré et d'un iodure alcoolique.

Éther phénylique nitré (Voir *Éther phénylique*).

Acide paranitrophénylphosphorique ($C^{12}H^5[AzO^4])(PH^5O^8)$.

On l'obtient en dissolvant l'acide phénylphosphorique dans l'acide azotique fumant. Il cristallise en longues aiguilles feutrées fusibles à 112°. (Rapp.)

Acide paranitrodiphénylphosphorique ($C^{12}H^5[AzO^4])^2PH^5O^8$.

On l'obtient comme le précédent en nitrant l'acide diphénylphosphorique. Il cristallise en aiguilles fusibles à 133°,5. (Rapp.).

Éther paranitrophénylphosphorique ($C^{12}H^5[AzO^4])^3PH^5O^8$.

On l'obtient au moyen du phénol paranitré et du perchlorure de phosphores Il cristallise de sa solution alcoolique bouillante en petites écailles fusible. à 148°. Il est insoluble dans l'éther et l'alcool froids. (Engelhard et Latschinoff.)

Éther méthyldinitrophénylique $C^2H^2(C^{12}H^4[AzO^4]^2O^2)$.

On en connait plusieurs qui dérivent des différents phénols dinitrés.

1. $[AzO^4\ (3)\ (4)]$. Fines aiguilles jaunes, fusibles à 70°.

Chauffé avec l'ammoniaque alcoolique à 190°, il donne l'éther méthylamidonitrophénylique, $C^2H^2(C^{12}H^4[AzO^4][AzH^2]O^2)$ fusible à 129°, que le nitrite d'éthyle transforme en éther méthylparanitrophénylique. (Bautlin.)

2. $[AzO^4\ (2)\ (5)]$. Prismes fusibles à 118°.

L'ammoniaque alcoolique à 190° le transforme en un éther méthylamidonitrophénylique, fusible à 76° et isomérique avec celui qui a été cité plus haut; l'éther nitreux lui fait subir une transformation analogue en éther méthylmétanitrophénylique.

3. $[AzO^4\ (3)\ (5)]$. Aiguilles jaunâtres, fusibles à 96°, distillant vers 360°. Chauffé avec l'ammoniaque alcoolique il fournit une paradinitraniline que l'éther nitreux transforme en paradinitrobenzine.

4. $[AzO^4\ (2)\ (4)]$. C'est l'*anisol dinitré* de Cahours.

Préparation. — On traite l'anisol par un excès d'acide azotique fumant, on fait bouillir quelques instants et on additionne d'eau; il se sépare une huile jaunâtre qui se concrète par refroidissement. On essore les cristaux et on les fait recristalliser dans l'alcool bouillant. (Cahours.)

Propriétés. — Longues aiguilles jaunes fusibles à 88°, solubles dans 64 parties d'alcool à 95 %.

Chauffé avec l'ammoniaque à 200° il fournit de la dinitraniline. (Salkowski.)

5. $[AzO^4\ (2)\ (6)]$. Aiguilles fusibles à 116°-118°, solubles à 21° dans 110 parties d'alcool à 95° C.

Chauffé avec l'ammoniaque à 130° il donne une dinitraniline.

Éther éthyldinitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^4[AzO^4]^2O^2)$.

1. $[AzO^4\ (3)\ (5)]$. Longues aiguilles fusibles à 85°, vaporisables dans un cou-

rant de vapeur d'eau. On les obtient en dissolvant dans l'acide nitrique fumant le paraazophénétol.

2. $[AzO^4 (2) (4)]$. Aiguilles jaunâtres fusibles à 86°-87°, solubles à la température de 21° dans 64 parties d'alcool à 95 %.

On le prépare en dissolvant dans l'acide nitrique fumant l'éther éthylphénylique. (Cahours.)

3. $[AzO^4 (2) (6)]$. Prismes fusibles à 57°-58°. (Salkowski.)

Éther allyldinitrophénylique $C^6H^4(C^{12}H^4[AzO^4]^2O^2$.

Longues aiguilles fusibles à 46°-47°.

Éther éthylène-dinitrophénylique $C^4H^2(C^{12}H^4[AzO^4]^2O^2)^2$.

On obtient les trois isomères ortho, méta, para, en chauffant à 140° en tubes scellés, 2 molécules du dinitrophénate de sodium correspondant avec 1 molécule de bromure d'éthylène.

L'éther ortho cristallise en petits prismes fusibles à 163°; l'éther méta fond à 139°; l'éther para à 143°.

Réduits par l'hydrogène naissant (étain et acide chlorhydrique), ils fournissent : le premier, l'éther éthylène-diortho-amidophénylique $C^4H^4(C^{12}H^4[AzH^2]^2O^2)^2$, lamelles orthorhombiques fusibles à 128°; le second, l'éther isomérique (méta), prismes rougeâtres fusibles à 135°; le troisième, le dérivé para, petites aiguilles fusibles à 143°.

Ces éthers amidés jouent le rôle de bases et forment avec les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, des sels bien cristallisés, la plupart assez stables. (Weddige — Wagner.)

Les dérivés éthérés ont été étudiés par Weddige qui les a signalés le premier, les produits de réduction l'ont été par Wagner.

On a préparé également en partant du dinitrophénol $[AzO^4 (^2) (^4)]$, les éthers propyl, amyl, glycéryl-dinitrophénylique, mais avec des caractères peu certains de pureté.

L'éther dinitrophénylcarbonique $(C^{12}H^3[AzO^4])^2C^2H^2O^6$, se prépare également en dissolvant l'éther phénylcarbonique dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant, exprimant le magma formé, et le purifiant par cristallisation dans la benzine.

C'est un corps jaunâtre, fusible à 125°,5, insoluble dans l'éther, très soluble dans la benzine.

Une ébullition prolongée avec l'eau le décompose en acide carbonique et dinitrophénol. Chauffé avec l'alcool absolu à 120°-130° en vase clos, il fournit l'éther éthyldinitrophénylique. (Kempf.)

Ether méthyltrinitrophénylique $C^2H^2(C^{12}H^3[AzO^4]^3O^2)$.

$[AzO^4 (2) (4) (6)]$.
Syn. : *Anisol trinitré.*

Préparation. — 1. On chauffe très légèrement l'anisol ou l'acide anisique avec 15 fois leur poids d'un mélange fait à parties égales d'acide sulfurique et azotique concentrés. La matière huileuse qui se sépare se concrète par le refroidissement, on la lave avec une solution alcaline et on la fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. (Cahours.)

2. On fait bouillir le picrate d'argent avec l'iodure de méthyle en présence d'alcool méthylique. On filtre, on chasse l'excès d'iodure de méthyle par distillation, on précipite par affusion d'eau, et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant ou l'alcool éthéré. (Stenhouse.)

Propriétés, — Prismes monocliniques fusibles à 60° (Cahours), à 64° (Post et Mehrtens). Chauffé avec la potasse il donne de l'alcool méthylique et de l'acide picrique, avec l'ammoniaque alcoolique de la trinitraniline. (Salkowski.)

Éther éthyltrinitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^3[AzO^4]^3O^2)$.

$[AzO^4\ (2)\ (4)\ (6)]$.

Syn. : *Picrate d'éthyle. Éther picrique.*

Préparation. — 1. On l'obtient, comme le précédent, à l'aide du picrate d'argent et de l'iodure d'éthyle. (Muller et Stenhouse.)

2. On mélange des solutions alcooliques bien refroidies d'hydrate de potasse et de chlorure de picryle $C^{12}H^2(AzO^4)^3Cl$: on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool le produit solide qui se sépare, jusqu'à ce qu'il ne soit plus coloré. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$C^{12}H^2(AzO^4)^3Cl + C^4H^6O^2 + KHO^2 = C^4H^4(C^{12}H^3[AzO^4]^3O^2) + KCl + H^2O^2$$

mais il se forme encore une certaine quantité de picrate de potasse. (Willgerodt.)

Propriétés. — Prismes incolores fusibles à 78°,5 (Muller et Stenhouse) Chauffé avec de l'ammoniaque alcoolique ils fournissent de la trinitraniline. (Salkowski.)

Éther trinitrophénylbenzoïque $C^{14}H^6(C^{12}H^3[AzO^4]^3(O^2)$.

On l'obtient comme les deux précédents à l'aide du picrate d'argent et du chlorure de benzoïle.

Il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther froid; il est très soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par refroidissement sous forme de prismes rhomboïdaux. (Laurent et Gerhardt.)

ÉTHERS DU PHÉNOL CHLORONITRE

Éther méthylchloronitrophénylique $C^2H^2(C^{12}H^4Cl[AzO^4]O^2)$.

1. [Cl (2) — Az (4)]. On traite par le chlore l'éther méthylamidonitrophénylique; Cl se substitue à AzH^2. Il est cristallisé. (Griess.)

2. [Cl (3) — Az (6)]. Aiguilles jaunâtres fusibles à 70°,5, obtenues comme l'éther précédent au moyen de l'éther méthylamidonitrophénylique isomérique. (*V. Éther méthyldinitrophénylique.*)

Éther méthylchlorodinitrophénylique $C^2H^2(C^{12}H^3Cl[AzO^4]^2O^2)$.

1. [Cl (4) — Az (6) (2)]. Écailles incolores fusibles à 65°,4.

Traité par l'ammoniaque il donne, même à froid, de l'aniline chlorodinitrée. (Körner.)

Éther éthylchloronitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^4Cl[AzO^4]O^2)$.

1. [Cl (2) — Az (4)]. Cristaux fusibles à 77°, obtenus en chlorurant par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse l'éther éthylparanitrophénylique. (Hallock.)

2. [Cl (4) — Az (2)]. Prismes d'un jaune pâle fusibles à 61-62°. On les obtient en chlorurant l'éther éthylphénique avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, puis en traitant par l'acide azotique concentré le produit distillé dans un courant de vapeur d'eau. (Hallock.)

Éther éthylchlorodinitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^3Cl[AzO^4]^2O^2)$.

[Cl (4) — Az (6) (2)]. Prismes clinorhombiques jaunâtres, fusibles à 54-55°.

Éther éthyldichloronitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^3Cl^2[AzO^4]O^2)$.

1. [Cl (2) (4) — Az (6)]. Prismes nacrés, aplatis, fusibles à 29°. (Fischer.)
2. [Cl (2) (6) — Az (4)]. Corps fusibles à 35°.

Éther éthyltrichloronitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^2Cl^3[AzO^4]O^2)$.

On fait réagir à froid un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique sur l'éther éthylphénylique.

Il fond à 53°-54°. (Faust.)

Éther éthyltrichlorodinitrophénylique $C^4H^4(C^{12}HCl^3[AzO^4]^2O^2)$.

On l'obtient de la même façon que le précédent, mais en opérant à chaud. Il fond à 100°. (Faust.)

ÉTHERS DU PHÉNOL BROMONITRÉ.

Éther méthylbromonitrophénylique $C^2H^2(C^{12}H^4Br[AzO^4]O^2)$.

1. [Br (2) — Az (4)]. Cristaux fusibles à 106°. (Staedel et Daunn.)
2. [Br (4) — Az (6)]. Cristaux fusibles à 88°. (Staedel et Daunn.)

Éther méthylbromodinitrophénylique $C^2H^2(C^{12}H^3Br[AzO^4]^2O^2)$.

[Br (4) — Az (2) (6)]. Cristaux fusibles à 109°,4, obtenus comme l'éther suivant.

Éther méthyldibromonitrophénylique $C^2H^2(C^{12}H^3Br^2[AzO^4]O^2)$.

1. [Br (4) (6) — Az (2)]. Prismes jaunâtres fusibles à 76°,7. Traités par l'ammoniaque alcoolique à 170°, il donne de l'aniline dibromoorthonitrée. (Körner.)
2. [Br (2) (6) — Az (4)]. Aiguilles fusibles à 122°,6. Traité par l'ammoniaque alcoolique à 180°, il donne de l'anilinedibromoparanitrée. (Körner.)

Éther éthylbromonitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^4Br[AzO^4]O^2)$.

1. [Br (2) — Az (4)]. On l'obtient en traitant par le brome une solution alcoolique d'éther éthylparanitrophénylique et chauffant pour achever la réaction.

Il fond à 158°. (Hallock.)

2. [Br (4) — Az (6)]. On traite l'éther éthylphénylique par le brome, puis ce produit par l'acide azotique concentré.

Il fond à 47°. (Hallock.)

3. Un troisième isomère décrit par Weddige est en prismes fusibles à 43°,5. Il résulte de la réaction du bromure d'éthylène sur l'orthonitrophénate de potassium.

Éther éthylbromodinitrophénylique $C^4H^4(C^{12}H^3Br[AzO^4]^2O^2)$.

[Br (4) — Az (2) — (6)]. Cristaux fusibles à 66°, très solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. On les obtient au moyen de l'iodure d'éthyle et du bromodinitrophénate d'argent. (Schoonmaker et Van Mater.)

ÉTHERS DES DÉRIVÉS AMIDÉS DU PHÉNOL

ÉTHERS DE L'ORTHOAMIDOPHÉNOL ET DE SES DERIVÉS

Éther méthylique $C^2H^2(C^{12}H^5(AzH^2)O^2)$.

Syn. : *Orthoanisidine.*

On l'obtient, comme l'éther éthylique, par réduction de l'éther méthylorthonitrophénylique.

C'est un liquide bouillant à 216° d'après Brunck, à 226° d'après Mühlhauser; il est plus dense que l'eau ; densité à 26° = 1,108.

Il forme des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau et l'alcool : un chlorhydrate $C^{14}H^{9}AzO^{2}.HCl$, un bromhydrate et un iodhydrate de même formule; un sulfate $(C^{14}H^{9}AzO^{2})^{2}S^{2}H^{2}O^{8}$; un oxalate $(C^{14}H^{9}AzO^{2})^{2}C^{4}H^{2}O^{8}$; un picrate $C^{14}H^{9}AzO^{2}.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$. (Mühlhauser.)

Traité par l'iodure de méthyle dans un mélange réfrigérant il forme l'éther méthylique de l'orthoamidophénol méthylé : $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3})(AzH^{2})O^{2}$ ou méthylorthoanisidine. (Mühlhauser.)

Le **méthylamidophénol** $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3})(AzH^{2})O^{2}$, isomère du corps précédent, forme un éther méthylique $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3})(AzH^{2})O^{2})$ bouillant à 218°-220° (voir plus haut : *Éther méthylorthoamidophénylique*), et qui forme un chloroplatinate insoluble dans l'eau : $C^{16}H^{11}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2}$. (Mühlhauser.)

Le **diméthylamidophénol** $C^{12}H^{3}(C^{2}H^{3})^{2}(AzH^{2})O^{2}$ forme aussi un éther méthylique $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{3}[C^{2}H^{3}]^{2}[AzH^{2}]O^{2})$ que l'on obtient par déshydratation de l'hydrate de triméthylamidophénol ou hydrate d'oxyphényltriméthylammonium $C^{12}H^{2}(C^{2}H^{3})^{3}(AzH^{2})O^{2}.H^{2}O^{2}$.

$$C^{12}H^{2}(C^{2}H^{3})^{3}(AzH^{2})O^{2}.H^{2}O^{2} - H^{2}O^{2} = C^{2}H^{2}(C^{12}H^{3}[C^{2}H^{3}]^{2}[AzH^{2}]O^{2}).$$

C'est un liquide bouillant à 210°-212°. Il forme un chloroplatinate $C^{18}H^{13}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2}$, insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude. (Griess — Mühlhauser.)

Ces deux corps sont à proprement parler des bases plutôt que des éthers véritables.

Éther éthylique $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{5}[AzH^{2}]O^{2})$.

On le prépare en réduisant par l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique) l'éther éthylorthonitrophénylique, saturant le produit par une liqueur alcaline, et distillant ensuite dans un courant de vapeur d'eau.

Il bout à 228°-229°. Il s'unit directement au bromure d'éthyle en donnant des cristaux d'une base éthylée. (Förster — Groll.)

L'**éthylamidophénol** $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{5})(AzH^{2})O^{2}$, isomère de l'éther éthylique de l'orthoamidophénol, et le **diéthylamidophénol** $C^{12}H^{3}(C^{4}H^{5})^{2}(AzH^{2})O^{2}$ forment aussi chacun un éther qui peuvent également être considérés comme des dérivés éthylés; ils possèdent, comme ceux que forment le méthylphénol et le diméthylphénol, les propriétés de bases assez énergiques.

Éther éthylique de l'éthylamidophénol $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{4}[C^{4}H^{5}][AzH^{2}]O^{2})$. On le prépare en chauffant à 60°, pendant 4 à 5 heures, 100 grammes d'éther éthylamidophénylique (isomère de l'éthylamidophénol) avec 84 grammes de

bromure d'éthyle ; on forme ainsi un bromhydrate qu'on sursature par la soude et dont on extrait par l'éther la base devenue libre.

Celle-ci est une huile bouillant à 234°-256° et restant liquide même à — 21° ; sa densité à 18° est de 1.024 ; elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'éther, la benzine, etc. Elle forme avec les hydracides et avec l'acide oxalique, des sels cristallisés en prismes droits ou clinorhombiques ; son chlorhydrate précipite le chlorure de platine. Traitée par l'acide chlorhydrique concentré à 150°, elle donne naissance au chlorhydrate d'éthylamidophénol. (Förster.)

Éther éthylique du diéthylamidophénol $C^4H^4(C^{12}H^5[C^4H^5]^2[AzH^2]O^2)$. On l'obtient par une réaction analogue à la précédente, mais effectuée dans des circonstances différentes, c'est-à-dire en remplaçant le bromure d'éthyle par l'iodure et en chauffant à 120° en présence d'alcool absolu.

C'est une huile d'odeur aromatique, bouillant à 227°-228°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, etc. Ses sels sont incristallisables. Traitée par l'acide chlorhydrique concentré à 150° elle donne naissance au chlorhydrate de diéthylamidophénol. (Förster.)

Les éthers du **métaamidophénol** ne sont pas connus jusqu'à présent.

ETHERS DU PARAAMIDOPHÉNOL

Ether méthylique $C^2H^2(C^{12}H^5[AzH^2]O^2)$.
Syn. : *Paraanisidine.*

Préparation. — 1. On réduit le paranitroanisol par le sulfhydrate d'ammoniaque dissous dans l'alcool. On acidule par l'acide chlorhydrique et on filtre. On évapore et on traite par une solution alcaline les cristaux formés ; la paraanisidine est mise en liberté ; on distille le mélange dans un courant de vapeur d'eau. (Cahours.)

2. On peut opérer cette réduction par l'hydrogène naissant fourni par le zinc et l'acide chlorhydrique. (Brunck.)

3. Il prend encore naissance dans la distillation sèche de l'anhydroxamate de baryum. (Lössen.)

Propriétés. Il cristallise en tables rhomboïdales fusibles à 55-56° (Lössen) et distillant à 245°-246°. (Salkowski.)

Le **diméthylparaamidophénol** forme un *éther méthylique* ou *diméthylanisidine* $C^2H^2(C^{12}H^3[C^2H^3]^2[AzH^2]O^2)$ dont les propriétés sont de tous points comparables à celles de l'éther correspondant du dérivé ortho. On le prépare de même.

Il constitue des lamelles brillantes, rhomboïdales, fusibles à 48°.

On l'obtient également par distillation sèche de l'hydrate de triméthylpara-amidophénol ou hydrate de triméthylanisidammonium :

$$C^{12}H^{2}[C^{2}H^{3}]^{3}[AzH^{2}]O^{2}.H^{2}O^{2} = C^{2}H^{2}(C^{12}H^{3}[C^{2}H^{3}]^{2}[AzH^{2}]O^{2}) + H^{2}O^{2}.$$

(Griess)

ÉTHERS DES AMIDONITROPHÉNOLS.

Lorsque la réduction d'un phénol dinitré ou trinitré est incomplète, on peut obtenir, soit un amidonitrophénol, soit un amidodinitrophénol, soit un diamidonitrophénol. Ces corps sont susceptibles de former des dérivés que l'on considère quelquefois comme des éthers.

Éther méthylique de l'amidonitrophénol $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{4}[AzH^{2}][AzO^{4}]O^{2})$.

1. $[AzO^{4}\ (4) - AzH^{2}\ (2)]$. Cet isomère est la nitranisidine de Cahours. On le prépare en traitant le dinitranisol par une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque et en opérant comme il a été prescrit pour la paranisidine. (Voir plus haut) (Cahours.)

Il cristallise en aiguilles rouge grenat, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther bouillants. Il forme, avec les hydracides et avec les acides azotique et sulfurique, des sels solubles dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid. (Cahours.)

2. $[AzO^{4}\ (5) - AzH^{2}\ (2)]$. On chauffe à 190° avec l'ammoniaque alcoolique le dinitroanisol fusible à 118°.

Longues aiguilles jaunes fusibles à 76°; l'éther nitreux le transforme en métadinitroanisol.

3. $[AzO^{4}\ (4) - AzH^{2}\ (5)]$. On le prépare comme le précédent à l'aide du dinitroanisol fusible à 70°.

Aiguilles fusibles à 129°. L'éther nitreux le transforme en paradinitronisol.

Éther éthylique de l'amidonitrophénol $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{4}[AzH^{2}][AzO^{4}]O^{2})$.

1. $[AzO^{4}\ (4) - AzH^{2}\ (2)]$. On l'obtient en chauffant pendant assez longtemps le dinitrohydrazophénétol avec l'acide chlorhydrique concentré.

Longues aiguilles fusibles à 96°-97°. (André.)

2. Un isomère fusible à 72°-75° prend naissance dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther éthylbromonitrophénylique (fusible à 43°,5) à la température de 100°-120°. (Weddige.)

Éther méthylique du dinitroamidophénol $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{3}[AzO^{4}]^{2}[AzH^{2}]O^{2})$.

$[AzO^{4}\ (4)\ (6) - AzH^{2}\ (2)]$.

Syn. : *Dinitroanisidine.*

On prépare ce corps comme la paranisidine et la nitranisidine en employant l'anisol trinitré.

Il se dépose de sa solution alcoolique ou éthérée bouillante, sous forme d'aiguilles d'un noir violet, ressemblant au cinabre. Il forme avec les hydracides, avec les acides azotique et sulfurique des sels bien cristallisés ; ceux-ci

exigent pour se former et cristalliser que les acides soient concentrés, car un grand excès d'eau les décompose. (Cahours.)

§ II

ÉTHERS DU CRÉSYLOL

Les éthers de crésylol sont peu connus. Voici ceux dont les constantes physiques sont le plus certaines.

I. ÉTHERS DE L'ORTHOCRÉSYLOL

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{14}H^8O^2)$.

On le prépare comme l'éther éthylphénique; on le rectifie en le distillant dans un courant de vapeur d'eau, et en le faisant recristalliser dans l'alcool ou la benzine.

Il bout à 180°-181°; sa densité à + 5° est de 0,971. Traité par l'acide azotique concentré, il fournit un mélange qui renferme l'éther éthylnitrocrésylique $C^4H^4(C^{14}H^7[AzO^4]O^2)$ fusible à 71°, et l'éther éthyldinitrocrésylique $C^4H^4(C^{14}H^6[AzO^4]^2O^2)$ fusible à 51°, accompagnés de dinitroorthocrésylol fusible à 82°. (Staedel.)

ÉTHER BENZYLIQUE $C^{14}H^6(C^{14}H^8O^2$,

Huile épaisse, incolore, douée d'une odeur d'ail, bouillant à 285°-290°. L'acide azotique (D = 1,1) le transforme en *éther trinitrobenzylcrésylique*, fusible à 145° : celui-ci, traité par la potasse alcoolique, se scinde en alcool paranitrobenzylique et en une dinitrotoluidine fusible à 208°. (Staedel.)

ÉTHER ÉTHYLÉNIQUE ou *diéthyline de l'orthocrésylol* $C^4H^2(C^{14}H^8O^2)^2$. Cristaux soyeux fusibles à 79°. (Staedel.)

ÉTHER SULFHYDRIQUE ACIDE $C^{14}H^6(H^2S^2)$.

Syn. : *Orthocrésylmercaptan ; sulfhydrate d'orthocrésyle.*

Préparation. — L'acide sulfoconjugué de l'orthocrésylol parabromé est transformé par le perchlorure de phosphore en chlorure de l'acide parabromo-orthocrésylsulfonique. Celui-ci est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, puis distillé. On obtient ainsi le mercaptan bromocrésylique bouillant à 245°. On lui enlève le brome en traitant par l'amalgame de sodium sa solution alcoolique ; on chasse l'alcool par distillation et on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau. (Huebner et Post.)

Propriétés. — Le liquide ainsi distillé se concrète en lamelles brillantes fusibles à 15° et bouillant à 188°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il fournit un dérivé bromé $C^{14}H^{5}Br(H^{2}S^{2})$ bouillant à 245°, et un mercaptide de plomb $C^{14}H^{5}Br(HPbS^{2})$ d'un jaune orangé, facilement oxydable. (Huebener et Post.)

ACIDE ORTHOCRÉSYLSULFURIQUE. — On le prépare à l'état de sel de potassium $C^{14}H^{6}(S^{2}HKO^{8})$ par le procédé employé pour le dérivé correspondant du phénol.

Il cristallise en lamelles brillantes plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que la combinaison para. (Baumann.)

ÉTHER ÉTHYLORTHOCRÉSYLIQUE NITRÉ $C^{4}H^{4}(C^{14}H^{7}[AzO^{4}]O^{2})$.

Préparation. — Dans un mélange refroidi vers 10° à — 15°, d'acide nitrique (D = 1,5) et d'acide acétique pris à volumes égaux, on verse goutte à goutte l'éther éthylorthocrésylique étendu de son volume d'acide acétique cristallisable. Le produit de la réaction est versé sur de la glace ; les cristaux qui se séparent de l'eau glacée sont exprimés, et purifiés en les dissolvant d'abord dans l'ammoniaque alcoolique qui les abandonne par évaporation, puis dans la ligroïne.

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 71°. Traité par l'acide azotique concentré, il fournit l'éther dinitré $C^{4}H^{4}(C^{14}H^{6}[AzO^{4}]^{2}O^{2})$. (Kayser).

2. ÉTHERS DU MÉTACRÉSYLOL

L'**éther méthylique** bout à 175°-176° (Oppenheim et Pfaff.)

L'**éther éthylique** bout à 191°-192° (Oppenheim et Pfaff.)

L'**éther benzylique** $C^{14}H^{6}(C^{14}H^{8}O^{2})$ se prépare en chauffant au bain-marie pendant une heure le sel de potassium du métacrésylol avec la quantité théorique de chlorure de benzyle additionnée d'un peu d'alcool ; on évapore celui-ci et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

Il se présente sous forme de tables brillantes, fusibles à 43°, et distillant à 300°-305°. (Orth.)

L'**éther sulfhydrique acide** ou **métacrésylmercaptan** se prépare comme la combinaison ortho en partant du dérivé méta. Il bout entre 188° et 190° et ne se solidifie pas à —10°. Il forme un dérivé bromé et un mercaptide de plomb analogues aux composés de l'isomère ortho. (Huebner et Post.)

L'**éther éthylcrésylcarbonique** $(C^{4}H^{4})(C^{14}H^{6})C^{2}H^{2}O^{6}$ prend naissance

dans la réaction du métacrésylol sur l'éther chloroformique en présence de la potasse.

Il bout à 245°-247°. (Bender.)

L'éther méthylique du métacrésylol nitré se prépare comme la combinaison ortho, à l'aide du métacrésylol.

Il cristallise en aiguilles incolores fusibles à 54° (Kayser.)

3. ÉTHERS DU PARACRÉSYLOL

L'éther méthylique se prépare en soumettant à une ébullition prolongée l'alcool anisique avec la potasse alcoolique.

Il bout à 74°. (Cannizzaro et Körner.)

L'éther éthylique bout à 186°-188°; sa densité à 0° est de 0,874. (Engelhardt et Latschinow.)

L'éther benzylique cristallise de sa solution alcoolique en prismes hexagonaux fusibles à 41°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. L'acide azotique (D = 1.1) le transforme en dinitroparacrésylol fusible à 84° et en alcool dinitrobenzylique (Stadel).

L'éther éthylénique ou **diéthyline du paracrésylol** cristallise en prismes rhomboïdaux fusibles à 154°-155° et distillables à 297°. (Fuchs.)

On les prépare par les procédés employés pour les éthers de l'orthocrésylol.

ÉTHER PARACRÉSYLSULFHYDRIQUE ACIDE.

Syn. : *Sulfhydrate de paracrésyle, Mercaptan paracrésylique.*

Préparation. — On l'obtient en réduisant par l'hydrogène naissant (zinc et acide sulfurique) le paracrésylsulfinate de zinc :

$$C^{14}H^{6}(S^{2}H^{2}O^{4}) + 2H^{2} = C^{14}H^{6}(H^{2}S^{2}) + 2H^{2}O^{2}.$$

On distille le produit de la réaction dans un courant de vapeur d'eau (Otto).

Propriétés. — Il cristallise en grandes lamelles incolores fusibles à 43° et bouillant à 188°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et plus encore dans l'éther. Il forme des mercaptides de plomb et de mercure analogue à ceux que forment ses isomères. Traité par l'acide azotique (D = 1,3) il donne naissance à l'acide nitrocrésylsulfonique, au dioxydisulfure de paracrésyle $C^{28}H^{14}S^{4}O^{4}$ et à l'acide sulfurique (Otto.)

ÉTHER PARACRÉSYLSULFHYDRIQUE $(C^{14}H^{6})^{2}(H^{2}S^{2})$.

Syn. : *Sulfure de paracrésyle.*

Préparation. — On l'obtient en soumettant à la distillation sèche le paracrésylmercaptide de plomb,

$$2[C^{14}H^{6}(HPbS^{2})] = (C^{14}H^{6})^{2}(H^{2}S^{2}) + 2PbS.$$

Le produit brut de la distillation est traité par la potasse diluée, et la masse jaune qui reste comme résidu est purifiée par cristallisation dans l'alcool absolu.

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool absolu, l'éther, la benzine, insolubles dans l'eau. Ses cristaux fondent à 56°-57° et distillent sans décomposition. (Otto, Lowenthal et Gruber.)

L'**acide paracrésylsulfurique** n'est connu qu'à l'état de sel de potassium. Celui-ci se prépare comme le sel correspondant de l'acide phénylsulfurique. Il est en lames brillantes, moins solubles dans l'eau et l'alcool que la combinaison ortho. Il existe dans les urines de cheval, (Baumann.)

Éther paracrésylphosphorique $(C^{14}H^{6})^{3}PH^{3}O^{8}$.

On le prépare comme l'éther phénylphosphorique, par la réaction de l'oxychlorure de phosphore sur le paracrésylol. Il forme des cristaux fusibles à 77°,5-78°. (Heine).

Le dérivé de l'orthocrésylol n'a pu être obtenu suffisamment pur par cette méthode.

On obtient aussi, d'après Wolkow, l'éther paracrésylphosphorique en traitant le paracrésol par le perchlorure de phosphore. Son point de fusion serait situé, d'après cet auteur, à 67°-69°.

Éther paracrésylacétique $C^{14}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})$.

On fait réagir le chlorure d'acétyle sur le paracrésylol potassé.

C'est un liquide jaunâtre d'une odeur désagréable, bouillant à 208°-211°. (Fuchs.)

Éther méthylparacrésylique nitré $C^{2}H^{2}(C^{14}H^{7}[AzO^{4}]O^{2})$.

On l'obtient en chauffant à 100° le paracrésol nitré, avec la quantité théorique d'iodure de méthyle et de la potasse dissoute dans l'esprit-de-bois.

On peut encore faire réagir le sel d'argent du paracrésylol nitré sur l'iodure de méthyle dilué de son volume d'éther.

Il forme de longues aiguilles feutrées distillables à 274°. Traité par l'ammoniaque alcoolique, il fournit une nitrotoluidine fusible à 168°.

Éther éthylparacrésylique nitré $C^4H^4(C^{14}H^7[AzO^4]O^2)$.

On l'obtient très difficilement à l'état de pureté par nitration de l'éther éthylique ou par réaction du bromure d'éthyle sur le sel d'argent du paracrésol nitré.

Éther méthylparacrésylique amidé $C^2H^2(C^{14}H^7[AzH^2]O^2)$.

On chauffe pendant quelques heures, à 120°, en tubes scellés, la combinaison potassique du paranitrocrésylol avec le double de son poids d'iodure de méthyle.

Il bout à 223°. (Hoffmann et Miller.)

§ III

ÉTHERS DU XYLÉNOL

1. ÉTHERS DE L'ORTHOXYLÉNOL

Ils ne sont pas connus jusqu'à présent.

2. ÉTHERS DU MÉTAXYLÉNOL

(*Du métaxylénol liquide ou dissymétrique.*)

L'**éther méthylique** $C^2H^2(C^{16}H^{10}O^2)$ est liquide et bout à 192°.
L'**éther acétique** $C^{16}H^8(C^4H^4O^4)$ est un liquide bouillant à 226°.

3. ÉTHERS DU PARAXYLÉNOL

L'**éther méthylique** bout à 194°.

L'**éther acétique** bout à 237° ; il ne se concrète pas à — 20°; sa densité à 15° est égale à 1,026.

§ IV

Les éthers de l'*éthylphénol* n'ont pas été préparés jusqu'à présent.

§ V

ÉTHERS DU CUMOPHÉNOL

1. ÉTHERS DE L'ORTHOCUMOPHÉNOL

L'**éther éthylique** $C^4H^4(C^{18}H^{12}O^2)$ bout à 213°.

2. ÉTHERS DU PARACUMOPHÉNOL

L'**éther méthylique** $C^2H^2(C^{18}H^{12}O^2)$ bout à 213°,214°; densité à 0° = 0,962°.

L'**éther éthylique** $C^4H^4(C^{18}H^{12}O^2)$ bout à 220°.

L'**éther acétique** $C^{18}H^{10}(C^4H^4O^4)$ bout à 244°; densité à 0° = 1,026. (Paterno et Spica.)

§ VI

ÉTHERS DU MÉSITYLOL

L'**éther méthylique** $C^2H^2(C^{18}H^{12}O^2)$ bout à 200°-203°.

L'**éther acétique** $C^{18}H^{10}(C^4H^4O^4)$ est un liquide incolore bouillant à 228°-231° sous la pression de 747^{mm} ; sa densité à 16°,5 est de 1,093. (Wispek.)

§ VII

ÉTHERS DU PROPYLPHÉNOL

1. ÉTHERS DU PROPYLPHÉNOL NORMAL

a. *Dérivé ortho.*

L'**éther méthylique** $C^2H^2(C^{18}H^{12}O^2)$, bout à 207°-209° ; densité à 0° = 0,9694.

b. *Dérivé para.*

L'**éther méthylique** $C^2H^2(C^{18}H^{12}O^2)$ bout à 214°-215°; densité à 0° = 0,9636.

L'**éther acétique** $C^{18}H^{10}(C^4H^4O^4)$. bout à 243°-244° ; densité à 0° = 1,029.

2. ÉTHERS DE L'ISOPROPYLPHÉNOL

Dérivé para.

L'**éther méthylique** bout à 212°-213°; sa densité à 0° est de 0,962.

L'**éther éthylique** bout à 244°-245°; sa densité à 0 est de 1,026.
Il donne par oxydation de l'éther éthylparaoxylbenzoïque. (Spica.)

L'**éther acétique** bout à 244°. Densité à 0° = 1,026. (Paterno et Spica.)

§ VIII

ÉTHERS DU THYMOL

ÉTHER METHYLIQUE $C^2H^2(C^{20}H^{14}O^2)$.

Préparation. — On fait bouillir un excès d'iodure de méthyle avec un mélange à équivalents égaux de thymol et de potasse dissoute dans l'alcool méthylique ; on précipite l'éther méthylique par addition d'eau et on le rectifie.
(Engelhardt et Latschinow.)

Propriétés. — Il bout à 205° (Engelhartd et Latschinow), à 216°,7 (Paterno).
Sa densité à 0° est de 0,954 et à 18° de 0,941.

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{20}H^{14}O^2)$.

Préparation. — On chauffe à 100°, pendant 24 heures, en tubes scellés, molécules égales de thymol sodé et d'iodure d'éthyle. On lave le produit de la réaction avec de l'eau pour enlever l'iodure de sodium, puis avec une solution alcaline pour enlever l'excès de thymol ; enfin on dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on rectifie. (Jungfleisch.)
Il prend naissance en vertu de l'équation :

$$C^{20}H^{13}NaO^2 + C^4H^4(HI) = C^4H^4(C^{20}H^{14}O^2) + NaI.$$

Propriétés. — C'est un liquide possédant une odeur aromatique et une saveur brûlante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est plus léger que l'eau. Il bout à 222°. (Jungfleisch.)

ÉTHER AMYLIQUE $C^{10}H^{10}(C^{20}H^{14}O^2)$.

On le prépare comme les deux précédents. Il bout à 238°-243° en se décomposant partiellement. (Engelhardt et Latschinow.)

THER ÉTHYLÉNIQUE (*dérivé du glycol*) $C^4H^2(C^{20}H^{14}O^2)^2$.

On fait bouillir dans un appareil à reflux du bromure d'éthylène avec du thymol dissous dans une solution alcoolique de potasse. On ajoute de l'eau, et l'on purifie par expression et cristallisation dans l'éther le produit solide qui se sépare. Il forme de belles lames fusibles à 99°. (Paterno.)

HER SULFHYDRIQUE ACIDE $C^{20}H^{12}(H^2S^2)$.

Syn. : *Thiothymol.*

Il prend naissance, accompagné de cymène, lorsqu'on fait réagir le persulfure ou le trisulfure de phosphore sur le thymol.

Il bout à 230°-231°; densité $=0,989$. L'acide azotique ($D=1,2$) l'oxyde et le transforme en acide toluylsulfonique.

Il forme avec le mercure et le plomb des cristaux solubles dans l'alcool qui ont pour formules : $C^{20}H^{12}(HHgS^2$ et $C^{20}H^{12}(HPbS^2)$; le premier est en rhomboèdres verdâtres, le second en prismes jaune d'or. (Fittica.)

ÉTHER CARBONIQUE $(C^{20}H^{12})^2C^2H^2O^6$.

Préparation. — On fait passer un courant d'oxychlorure de carbone dans une solution aqueuse de thymol sodé maintenue à une douce température. Il se rassemble à la surface du liquide une couche huileuse qu'on lave à la soude et qu'on distille. On recueille au-dessus de 360° un liquide limpide qui se concrète par refroidissement.

Propriétés. — Il cristallise en prismes fusibles à 48°, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther et le chloroforme. (Richter.)

ÉTHER ÉTHYLTHYMYLCARBONIQUE $(C^4H^4)(C^{20}H^{12})C^2H^2O^6$.

On le prépare en ajoutant du chlorocarbonate d'éthyle à du thymol sodé parfaitement sec. On rectifie la couche huileuse qui se sépare.

C'est un liquide incolore bouillant à 259°-262°.

Chauffé à 240° avec du phénol sodé il fournit de l'éther éthylphénique qui distille et un mélange de thymol et d'acide salicylique qui restent comme résidu

$$\underbrace{(C^4H^4)(C^{20}H^{12})C^2H^2O^6}_{\text{Ether éthyl-thymyl-carbonique}}+\underbrace{2C^{12}H^5NaO^2}_{\text{Phénol sodé.}}=\underbrace{C^4H^4(C^{12}H^6O^2)}_{\text{Ether éthyl-phénique.}}+\underbrace{C^{20}H^{12}(H^2O^2)}_{\text{Thymol.}}+\underbrace{C^{14}H^5Na(HNaO^2)}_{\text{Salicylate disodique.}}$$

(Richter.)

ÉTHER PHOSPHORIQUE $(C^{20}H^{12})^3(PH^3O^8)$.

Préparation. — On fait réagir 1 molécule de perchlorure de phosphore sur 4 molécules de thymol. On dissout dans l'éther le produit de la réaction neu-

tralisé par la potasse; on distille l'éther, on déshydrate le résidu sur du chlorure de calcium fondu et on le chauffe jusqu'à 200°.

Propriétés. — L'huile brune obtenue dans la préparation ci-dessus se concrète en une masse cristalline insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallisant dans l'alcool en gros prismes transparents d'un aspect gras, ou dans l'éther en aiguilles aplaties. Ces cristaux fondent à 59°. (Engelhardt et Latschinow.)

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{20}H^{12}(C^4H^4O^4)$.

Liquide bouillant à 244°,7 sous la pression de 757^{mm},5. Densité à 0° = 1,009. (Paterno.)

ÉTHER BENZOIQUE $C^{20}H^{12}(C^{14}H^6O^4)$.

Masse cristalline fusible vers 35°. (Paterno.)

Ces deux éthers se préparent en faisant réagir sur le thymol le chlorure d'acétyle ou de benzoïle.

§ IX

ÉTHERS DU CARVACROL

Éthers du cymophénol — du cymol — du thymol β.)

L'**éther méthylique** $C^2H^2(C^{20}H^{14}O^2)$, bout à 210°,8; sa densité à 0° est de 0,954. (Paterno et Pisati.)

L'**éther acétique** $C^{20}H^{12}(C^4H^4O^4)$ bout à 245°,8 sous la pression de 758^{mm}; sa densité à 0° est de 1,0107. (Paterno et Pisati.)

On les prépare par les procédés employés pour les éthers des autres phénols.

ÉTHER SULFHYDRIQUE ACIDE $C^{20}H^{12}(H^2S^2)$.

Syn. : *Thiocarvacrol.*

Ce corps, isomérique avec le thiothymol, est isomérique ou peut être identique avec le thiocarvol.

Formation. — Il prend naissance :

1° Lorsqu'on traite le carvacrol ou cymol par le persulfure de phosphore. (Roderburg.)

2° Lorsqu'on réduit par l'hydrogène le chlorure de l'acide cymol-sulfonique. (Kékulé et Fleischer.)

3° Lorsqu'on traite le camphre par le persulfure de phosphore. Il se forme en même temps du cymol $C^{20}H^{14}$. (Flesch.)

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 235°-236° ; sa densité à 17° est de 0,997 (Flesch.) Traité par l'acide azotique, il s'oxyde et donne un acide toluylsulfonique. (Bechler.)

Il forme avec l'oxyde de mercure un mercaptide $C^{20}H^{12}(HHgS^2)$ en cristaux fusibles à 109° ; et avec le bichlorure de mercure la combinaison $C^{20}H^{12}(HHgS^2)HgCl$, (Fittica — Flesch — Fleischer et Kékulé.)

---

§ II. ÉTHERS DES PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-8}O^2$

ÉTHERS DE L'ANOL

L'anol $C^{18}H^{10}O^2$ est un phénol que l'on obtient en traitant l'anéthol par la potasse en fusion : sa constitution n'est pas bien établie : néanmoins jusqu'à présent on considère l'anéthol comme son éther méthylique :

$$C^{20}H^{12}O^2 = C^{18}H^8(C^2H^4O^2).$$

ANETHOL

$$C^{20}H^{12}O^2 - C^2H^2(C^{18}H^{10}O^2)$$

Extraction. — Les essences que l'on extrait des fruits d'anis vert (*Pimpinella anisum*), de badiane (*Ilicium anisatum*), de fenouil (*Anetum fœniculnm*) des feuilles d'estragon (*Artemisia dracunculus*), en distillant ces fruits ou ces feuilles dans un courant de vapeur d'eau, possèdent un caractère commun : celui de donner, lorsqu'on les soumet au froid, des cristaux d'anéthol ; les quelques différences que l'on observe entre elles paraissent tenir à la présence d'un carbure isomère du térébenthène avec lequel elles sont toutes mélangées en différentes proportions. L'essence de fenouil contient plus de carbure que d'anéthol ; l'essence d'estragon est constituée presque exclusivement par de l'anéthol ; les essences d'anis vert et d'anis étoilé ou badiane en renferment environ 75 pour 100. (Laurent — Cahours.)

Formation. — L'anéthol prend naissance lorsqu'on soumet à la distillation sèche, en présence de la baryte caustique, l'acide méthylparaoxyphénylcrotonique ; celui-ci se décompose en anhydride carbonique et en anéthol. (Perkin.)

Propriétés. — L'anéthol cristallise en lames nacrées fusibles à 21°,1 et bouillant à 232°. Sa densité à 28° est de 0,989. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Indice de réfraction : pour la raie A = 1,5450, pour la raie H = 1,6129. (Gladstone).

Il est très peu soluble dans l'eau et miscible en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il possède une odeur d'anis.

Traité par l'iode, l'acide sulfurique concentré, le fluorure de bore, le chlorure de zinc, le chlorure d'antimoine, il fournit des isomères ou des polymères de l'anéthol. (V. plus bas.)

Maintenu en fusion à 200°-250° avec la potasse, il fournit entre autres produits de l'acide paraoxybenzoïque et de l'anol. Lorsqu'on le chauffe en vase clos avec l'acide iodhydrique, à la température de 125°-130°, il fournit de l'iodure de méthyle et une matière résineuse non étudiée (Ladenburg et Leverkus); lorsque la température atteint 260°, la décomposition est plus profonde et l'on observe la formation de différents carbures, entre autres de la benzine, de l'octylène ou d'un isomère bouillant à 140°, et d'un carbure $C^{24}H^{22}$ bouillant vers 210°. (Landolph.)

Soumis aux agents d'oxydation il fournit des dérivés différents suivant les conditions de l'oxydation. Chauffé à l'ébullition avec le bichromate de potasse en solution acétique, ou bien avec l'acide azotique ordinaire (D = 1.3), il fournit de l'acide anisique; chauffé avec 6 fois son poids d'acide azotique (à 13° B) il fournit de l'aldéhyde anisique et un corps appelé hydrure d'anéthol ou camphre anisique, lequel a pour formule $C^{20}H^{16}O^2$, bout à 190°-195° et ne se combine pas au bisulfite de sodium (Landolph); enfin, sous l'influence de l'acide nitrique fumant il se tranforme en acides nitroanisique et dinitroanisique. (Cahours.)

L'anéthol distillé avec le perchlorure de phosphore donne de l'anéthol chloré $C^{20}H^{11}ClO^2$, fusible à + 6° et bouillant à 258° d'après Ladenburg, à 230° d'après Landolph. Traité par un courant de chlore, il donne naissance à un corps huileux qui paraît être de l'anéthol trichloré $C^{20}H^9Cl^3O^2$. (Cahours.) Un dérivé tribromé $C^{20}H^9Br^3$ prend également naissance lorsqu'on le traite par le brome. (Cahours.) Lorsqu'à une solution éthérée d'anéthol, peu concentrée et bien refroidie, on ajoute avec précaution du brome jusqu'à ce que la coloration jaune persiste, et qu'on évapore lentement l'éther, on obtient un composé d'addition bromé $C^{20}H^{12}O^2.Br^2$ qui cristallise en petites aiguilles incolores solubles dans l'alcool et l'éther, et fusibles à 75° (Ladenburg). Il donne également des produits d'addition avec l'acide chlorhydrique et avec le chlorure de nitrosyle, savoir : $C^{20}H^{12}O^2.HCl$, lorsqu'on y fait passer à saturation un courant de gaz chlorhydrique (Cahours); et $C^{20}H^{12}O^2.AzO^2Cl$, lorsqu'on met les deux corps, anéthol et chlorure de nitrosyle, en présence l'un de l'autre; ce dernier composé fournit par réduction une base ayant pour formule brute $C^{20}H^{15}AzO^2$. (Tönnies.)

Traité par le fluorure de bore à la température de son point d'ébullition, il donne naissance à plusieurs produits, entre autres à un liquide distillant vers 225° et ayant pour formule brute $C^{22}H^{16}O^2$, ainsi qu'à un composé $C^{14}H^8O^2$ distillant à 153°-156° et présentant tous les caractères de l'anisol. (Landolph.)

Lorsqu'on chauffe l'anéthol avec la potasse alcoolique, à la température de 180°-190°, en vase clos, on obtient deux corps : l'un possédant la formule $C^{32}H^{18}O^{6}$, il cristallise en tables fusibles à 87°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, distillables dans un courant de vapeur d'eau ; l'autre possédant la formule $C^{28}H^{16}O^{4}$, il est amorphe et fusible à 65°. La constitution de ces corps n'est pas connue. (Landolph.)

PRODUITS DE CONDENSATION DE L'ANÉTHOL

1. **Anisoïne** $(C^{20}H^{12}O^{2})^{x}$. Lorsqu'on met en contact l'anéthol avec une petite quantité d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique (Cahours) ou de bichlorure d'étain, lorsqu'on le chauffe avec du trichlorure d'antimoine, avec du chlorure de zinc fondu (Gerhardt), avec du chlorure de benzoyle (Uelsmann et Kraut), avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium (Rhodius), il se forme une matière poisseuse qu'on met bouillir avec de l'eau. On obtient alors une masse blanche pulvérulente qu'on reprend par l'éther. Par évaporation lente de l'éther, il se dépose de fines aiguilles prismatiques, incolores, fusibles à 140°-145° (Nelsmann et Kraut), qui possèdent la formule brute de l'anéthol ou d'un polymère ; on a donné à cette matière le nom d'anisoïne.

L'anisoïne est insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'éther. Soumise à la distillation sèche, elle fournit du métanéthol qui distille, et de l'isanéthol qui reste comme résidu. (Kraut.)

2. **Métanéthol** $(C^{20}H^{12}O^{2})^{x}$.

On verse goutte à goutte 1 partie d'anéthol sur 4 parties de chlorure de zinc fondu. Il distille un corps huileux au sein duquel il ne tarde pas à se former des cristaux. Ces cristaux et le liquide qui les baigne possèdent la même composition, celle de l'anisoïne ou plutôt d'un polymère de l'anéthol. (Gerhardt).

α. Les cristaux du métanéthol solide sont fusibles à 132° ; ils distillent vers 300° en se décomposant partiellement ; ils sont insolubles dans l'éther et l'alcool froids ou bouillants, très solubles dans le chloroforme, la benzine, l'acide acétique bouillant. (Perrenoud.)

β. Le métanéthol liquide, qui se forme aussi lorsqu'on distille l'anisoïne, bout à 232°-233° ; sa densité est de 0,97 à 18°. Chauffé vers 320°, il se transforme partiellement en isanéthol. (Kraut et Schlun).

3. **Isanéthol** $(C^{20}H^{12}O^{2})^{x}$. Il reste comme résidu de la distillation sèche de l'anisoïne. C'est un produit visqueux, qui ne se volatilise pas et ne s'altère pas, même à la température de 380°. (Kraut et Schlun.)

§ III. ÉTHERS DES PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-12}O^2$

—

§ I

ÉTHERS DES NAPHTOLS

I. ÉTHERS DU NAPHTOL α

ÉTHER METHYLIQUE $C^2H^2(C^{20}H^8O^2)$.

Préparation. — On chauffe à 150°, en tubes scellés, pendant 7 heures au moins, 1 partie de naphtol α, 3 parties d'alcool méthylique et 1 partie d'acide chlorhydrique en solution à 20 %. On distille l'alcool, on lave le résidu avec une solution alcaline pour enlever l'acide chlorhydrique et le naphtol non combiné, on rectifie ensuite. (Liebermann et Hagen).

Propriétés. — C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther et le chloroforme. Il bout à 263°-265° (Hantzch), à 258° d'après Staedel,

ETHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{20}H^8O^2)$.

On le prépare soit comme l'éther méthylique (Liebermann et Hagen), soit par la réaction de l'iodure d'éthyle sur le naphtol α dissous dans la potasse alcoolique. (Schaeffer.)

Il bout à 280°,7.

ÉTHER ÉTHYLÉNIQUE $C^4H^2(C^{20}H^8O^2)^2$.

On l'obtient comme le dérivé correspondant du phénol ou du thymol.

Il forme des cristaux volatils à 125°-126°. (Koelle.)

ÉTHER NAPHTYLIQUE $C^{20}H^6(C^{20}H^8O^2)$. En at. : $(C^{10}H^7)^2O$.

Syn. : *Oxyde de naphtyle :*

Préparation. — 1. On chauffe à 200° l'α naphtol avec le double de son poids de chlorure de zinc; on neutralise ensuite par de la soude et on distille dans le vide. Le produit distillé cristallise en partie; les cristaux sont essorés et purifiés par cristallisation dans l'alcool éthéré. Les premiers cristaux qui se dé-

posent sont l'éther naphtylique ou oxyde de naphtyle, et il reste dans les eaux mères de l'oxyde de dinaphtylène α $(C^{20}H^6)^2O^2$. (Merz et Weith).

2. On fait passer du gaz chlorhydrique sec dans du naphtol bouillant; on traite le produit par la soude, on le distille dans un courant de vapeur d'eau et on achève la purification comme ci-dessus. (Merz et Weith).

Propriétés. — Ses cristaux fondent à 109°-110°, ils sont solubles dans l'éther et dans l'alcool, surtout bouillant; ses solutions possèdent une fluorescence bleuâtre. Il forme avec l'acide picrique une combinaison qui cristallise en prismes d'un rouge aurore, fusibles à 114°,5-115°,5, qui ont pour composition $(C^{20}H^6[C^{20}H^8O^2])(C^{12}H^3[AzO^4]^3O^2)^2$. (Merz et Weith.)

ÉTHER NAPHTYLSULFHYDRIQUE ACIDE $C^{20}H^6(H^2S^2)$.

Syn. : *Sulfhydrate de naphtyle; mercaptan naphtylique.*

Préparation. — On le prépare en réduisant par l'hydrogène naissant le chlorure de l'acide α naphtylsulfureux : on ajoute ce corps à un mélange de zinc granulé et d'acide sulfurique placé dans un ballon qui doit être assez grand pour éviter le débordement causé par le boursouflement de la masse. Au bout de 20 heures on distille : le mercaptan naphtylique distille avec la vapeur d'eau. (Schertel.)

Propriétés. — C'est une huile incolore, très réfringente, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 285°; sa densité à 25° est égale à 1,146.

Il s'unit directement à l'oxyde de mercure, indirectement à l'oxyde plomb et à l'oxyde de cuivre, et donne naissance, par double décomposition avec un sel soluble de ces métaux, à des mercaptides amorphes, jaune pâle, peu solubles dans l'alcool surtout à froid, ayant pour composition :

$$C^{20}H^6(HHgS^2), C^{20}H^6(HPbS^2), C^{20}H^6(HCuS^2).$$

(Schertel.)

ÉTHER NAPHTYLSULFHYDRIQUE $(C^{20}H^6)^2H^2S^2$.

Lorsqu'on abandonne pendant un certain temps à elle-même une solution alcoolique de mercaptan naphtylique saturée d'ammoniaque, il se dépose des cristaux d'éther naphtylsulfhydrique neutre.

Ces cristaux sont clinorhombiques et fusibles à 85°; ils sont solubles dans les dissolvants habituels des éthers.

ETHER ÉTHYLNAPHTYLCARBONIQUE $(C^4H^4)(C^{20}H^6)C^2H^2O^6$.

On le prépare en faisant réagir l'éther chloroformique sur l'α naphtol potassé :

$$C^4H^4(C^2HClO^4) + C^{20}H^7KO^2 = (C^4H^4)(C^{20}H^6)C^2H^2O^6 + KCl.$$

Il cristallise en prismes rhombiques fusibles à 51°. (Bender.)

ÉTHER NAPHTYLPHOSPHORIQUE $(C^{20}H^6)^3PH^3O^8$.

On traite par le perchlorure de phosphore le naphtol α ; on sature le produit de la réaction par de la potasse, on l'agite avec de l'eau et on l'épuise par l'alcool éthéré. On décolore au besoin par le noir animal.

Ses cristaux fondent à 145°. (Schœffer.)

ÉTHER ACÉTIQUE $C^{20}H^6(C^4H^4O^4)$.

Préparation. — 1. On fait réagir le chlorure d'acétyle sur le naphtol α. (Schœffer.)

2. On chauffe à 200° l'α naphtol avec l'acide acétique. (Grœbe.)

Propriétés. — Ses cristaux fondent à 46°. (Miller.)

ÉTHER BENZOIQUE $C^{20}H^6(C^{14}H^6O^4)$.

On le prépare comme le précédent au moyen du chlorure de benzoïle et du naphtol α.

Ses cristaux sont fusibles à 56°. (Maikopar.)

ÉTHER PHTALIQUE $(C^{20}H^6)^2C^8H^6O^8$.

Il forme de petits cristaux bruns que l'on obtient comme l'éther benzoïque à l'aide du chlorure de phtalyle. (Grabowski.)

2. ÉTHERS DU NAPHTOL β.

L'éther méthylique cristallise en petites écailles fusibles à 70°-72° et volatilise à 274°. (Stœdel.) Traité par l'acide azotique concentré, il fournit l'éther méthyl-β-naphtylique trinitré $C^2H^2(C^{20}H^5[AzO^4]^3O^2)$ fusible à 215°. (Staedel.)

L'éther éthylique est en cristaux fusibles à 33°. (Schœffer.)

Traité par l'acide nitrique concentré, il donne l'éther éthyl-β-naphtylique trinitré $C^4H^4(C^{20}H^5[AzO^4]^3O^2)$ fusible à 186°. (Staedel.)[1]

L'éther éthylénique fond à 217°. (Koelle.)

Ces éthers se préparent comme les dérivés correspondants du naphtol α.

L'éther benzylique $C^{14}H^6(C^{20}H^8O^2)$ se prépare au moyen du chlorure de benzyle et du napthol sodé. Il fond à 99°. (Staedel.)

1. On a décrit un éther méthyl-β-naphtylique trinitré fusible à 128° et un éther éthyl-β-naphtylique trinitré fusible à 148°, isomériques avec ceux qui sont ci-dessus cités. (Staede.)

L'éther β naphtylique s'obtient comme l'éther α, sans qu'il y ait production simultanée d'oxyde de β naphtylène.

Il cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles soyeuses fusibles à 105° et volatiles sans décomposition. Il forme une combinaison picrique semblable par sa composition et ses propriétés à celle que forme l'éther α; elle est fusible à 122°-122°,5. (Merz et Weith.)

L'éther β naphtylsulfhydrique acide ou β *naphtyl-mercaptan* se prépare en réduisant le chlorure de l'acide β naphtylsulfonique par l'hydrogène naissant comme on l'a vu pour l'éther α. Comme il ne distille pas avec la vapeur d'eau, il faut l'extraire par l'éther, qui l'abandonne sous forme de petites lamelles brillantes fusibles à 136° d'après Maikopar, et à 75° d'après Billeter; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa solution alcoolique traitée par l'oxyde de mercure fournit de petites lamelles d'une combinaison mercurique ayant pour formule $C^{20}H^6(HHgS^2)$; elle donne par un sel de plomb un précipité jaune amorphe, $C^{20}H^6(HPbS^2$ (Maikopar.)

L'éther β naphthylphosphorique s'obtient comme l'éther α au moyen du naphtol β et du perchlorure de phosphore (Schaeffer) ou de l'oxychlorure (Heim). Il fond à 108° (Schaeffer), à 110°,5-111. (Heim.) Ses autres propriétés sont celles du dérivé α.

Éther éthylnaphtylcarbonique.

Lorsqu'on traite le naphtol β, comme on le fait pour le naphtol α, par l'éther chloroformique en présence de potasse alcoolique, il paraît se former également un éther éthyl-β-naphtyl-carbonique. Le corps qui résulte de cette réaction, soumis à la distillation, se scinde nettement en acide carbonique et en *éther diéthyldinaphtyl-orthocarbonique* $(C^4H^4)^2(C^{20}H^6)^2,C^2O^4(H^2O^2)^2$. Ce corps possède la consistance d'un corps gras; il bout à 298°-301°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants habituels des éthers; l'acide chlorhydrique le décompose à 250° en β-naphtol, chlorure d'éthyle et acide carbonique. (Bender.)

L'éther acétique (préparé par réaction du chlorure d'acétyle ou de l'acide acétique à 240° sur le β naphtol) cristallise en petites aiguilles fusibles à 70°. (Graebe — Miller.)

L'éther benzoïque (préparé au moyen du chlorure de benzoïle et du β-naphtol) fond à 107°. (Schaeffer.)

Éther β naphtyl sulfocyanique $C^{20}H^6(C^2HAzS^2)$.

Il se prépare en faisant passer un courant de chlorure de cyanogène dans de l'alcool tenant en suspension du β-naphtylmercaptide de plomb :

$$C^{20}H^6(HPbS^2) + C^2AzCl = C^{20}H^6(C^2HAzS^2) + PbCl.$$

C'est une masse blanche et brillante qui se sépare lentement de sa solution alcoolique additionnée d'eau.

Il est solide, fond à 55° et se décompose à la distillation.

Traité par le sulfhydrate de potassium, il se transforme en sulfhydrate de naphtyle et en sulfocyanate de potassium. Chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré, il fixe de l'eau et se dédouble en acide carbonique, ammoniaque et sulfhydrate de naphtyle. L'amalgame de sodium le convertit à 150° en bisulfure de naphtyle $C^{20}H^{2}S^{2}$. (Billeter.)

---

§ IV. ÉTHERS DES PHÉNOLS $C^{2n}H^{2n-18}O^{2}$

---

§ I

ÉTHERS DE L'ANTHROL

Éther méthylique $C^{2}H^{2}(C^{28}H^{10}O^{2})$.

On le prépare comme l'éther éthylique.

C'est un composé inodore, fusible à 175°-180°. (Liebermann et Hagen.)

Éther éthylique $C^{4}H^{4}(C^{28}H^{10}O^{2})$.

On l'obtient en faisant bouillir une solution alcoolique concentrée d'anthrol avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique à 20 %; une partie se dépose spontanément, le reste se dépose par distillation de l'alcool. On le purifie en enlevant l'acide chlorhydrique et l'excès d'anthrol au moyen d'une liqueur alcaline; on fait recristalliser dans l'alcool.

Les cristaux de ce corps fondent à 145°.

(Liebermann et Hagen.)

Éther acétique $C^{28}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$.

Cristaux fusibles à 198°.

On connaît deux isomères de l'anthrol, savoir : l'anthranol et le phénanthrol. On a préparé leurs éthers acétiques par le procédé qui sert à préparer ceux de l'anthrol et des phénols en général.

L'éther acétique de l'anthranol est en aiguilles jaunes fusibles à 126°-131° (Liebermann et Topf.)

L'éther acétique du phénanthrol cristallise en écailles fusibles à 117°-118°. (Rehs).

CHAPITRE X

ÉTHERS DES PHÉNOLS DIATOMIQUES

§ I

ÉTHERS DE LA PYROCATÉCHINE

ÉTHER MONOMÉTHYLIQUE $C^2H^2(C^{12}H^6O^4)$.

Syn : *Méthylpyrocatéchine, gaïacol, hydrure de gaïacyle.*

Ce corps a été isolé pour la première fois par Sainte-Claire Deville et Pelletier des produits que fournit la distillation pyrogénée de la résine de gaïac; il existe dans le goudron de bois et dans la créosote. Sa nature et sa constitution ont été mises en évidence par Hlasiwetz, qui le prépara parfaitement pur et le distingua du créosol, son homologue; plus tard Gorup-Besanez le reproduisit artificiellement

Préparation. — 1. Les produits de la distillation sèche de la résine de gaïac bouillant à 200°-210° sont agités avec un excès d'ammoniaque; la masse cristalline qui prend naissance, et qui est une combinaison de gaïacol et d'ammoniaque, est exprimée, puis traitée par la potasse alcoolique qui la décompose en ammoniaque et en une combinaison potassique du gaïacol. Celle-ci est purifiée par cristallisation dans l'éther chaud d'où elle se dépose par refroidissement, puis décomposée par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide oxalique; on rectifie à 200° la matière huileuse qui se sépare. (Hlasiwetz.)

2. On chauffe à 170°-180°, en vase clos, pendant 8 à 10 heures, un mélange de pyrocatéchine, d'hydrate de potasse et de méthylsulfate de potassium pris en proportions équivalentes. (Gorup-Bezanez).

Il prend encore naissance dans les réactions suivantes :

3. On distille l'acide vanillique mélangé de chaux éteinte. (Tiemann).

4. Lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acide méthylnorhémipinique, il se forme de l'acide méthylprotocatéchique, lequel, par perte ultérieure de C^2O^4, engendre l'éther méthylique de la pyrocatéchine. (Wrigth et Becket).

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique. Il est peu soluble dans l'eau ; sa densité à 13° est de 1,117 ; il bout à 200°.

Lorsqu'on le traite par le brome, les deux corps étant dissous dans l'alcool on obtient un dérivé tribromé $C^2H^2(C^{12}H^5Br^3O^4)$, qui cristallise en prismes soyeux fusibles à 120°, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool et l'éther. (Tiemann et Kopp.)

Le gaïacol, chauffé avec l'acide iodhydrique, se dédouble en iodure de méthyle et en pyrocatéchine (Müller — Gorup Besanez); chauffé avec la poudre de zinc, il se transforme en anisol (Morasse). Les produits chlorés fournis par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique ne donnent point de quinon perchloré; ce fait montre que le dérivé tétrachloré (tétrachlorogaïacone) de Gorup Besanez provenait d'un gaïacol impur, probablement souillé de crésol (Morasse) Lorsqu'on le chauffe dans un appareil à reflux avec une quantité équivalente de perchlorure de phosphore, il se forme du chloroanisol que l'on isole en traitant le produit par l'eau et en distillant dans un courant de vapeur d'eau le résidu insoluble; en traitant ensuite ce chloroanisol par l'acide nitrique fumant obtient le nitroorthochloroanisol fusible à 93°-94°. (Fischli.)

Le gaïacol se combine aux alcalis, mais ces combinaisons sont instables, surtout à l'air; la combinaison $C^2H^2(C^{12}H^5KO^4).C^2H^2(C^{12}H^6O^4) + H^2O^2$ se prépare en chauffant à 90° le gaïacol avec du potassium, et faisant cristalliser dans l'alcool; elle se dédouble en en fournissant une autre $C^2H^2(C^{12}H^5KO^4) + 2H^2O^2$. (Gorup-Besanez.)

Signalons encore deux réactions importantes :

Traité par le chloroforme et la potasse il se transforme en vanilline ou aldéhyde méthylprotocatéchique. (Reimer et Tiemann.)

Chauffé à 140° avec de l'acide phtalique et de l'acide sulfurique, il donne une phtaléine qui, par sublimation, fournit de l'alizarine (Bœyer et Caro.)

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2C^{12}H^6O^4$.

Syn. : *Vératrol, méthylgaïacol, diméthylpyrocatéchine.*

Préparation. — 1. Il prend naissance dans la distillation sèche de l'acide diméthylprotocatéchique (acide vératrique) en présence de baryte (Merck — Koell — Malin); on emploie 1 partie d'acide pour 4 parties de baryte.

2. On chauffe en tubes scellés l'iodure de méthyle avec la combinaison potassique du gaïacol dissoute dans l'alcool méthylique, ou plus simplement avec de la potasse dissoute dans l'esprit de bois. (Morasse — Tiemann et Koppe.)

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 205°-206°; sa densité à 15° est de 1,086; il cristallise à + 15°.

Dérivés bromés et nitrés.

1. Dérivé bibromé (*dibromovératrol*) $(C^2H^2)^2C^{12}H^4Br^2O^4$.

On le prépare en ajoutant de l'eau de brome à une solution alcoolique de vératrol; l'huile qui se dépose est reprise par l'éther, qui abandonne par évaporation des prismes incolores, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, et fusibles à 92°-93°. (Tiemann et Koppe. — Merck.)

En faisant réagir le brome sur l'acide vératrique, on obtient un composé offrant la même composition que le dibromovératrol, mais fusible à 83°-84° : c'est probablement un isomère. (Matsmoto.)

2. Dérivé mononitré (*mononitrovératrol*) $(C^2H^2)^2C^{12}H^5[AzO^4]O^4$.

On dissout peu à peu le vératrol dans l'acide nitrique fumant; dès que les cristaux se sont formés, on les exprime et on les purifie comme tous les dérivés analogues.

Il fond à 95°-96°; il est peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. (Merck.)

3. Dérivé dinitré (*dinitrovératrol*) $(C^2H^2)^2C^{12}H^4[AzO^4]^2O^4$.

On l'obtient comme le précédent en prolongeant le contact des deux corps. Il fond vers 100°. (Merck.)

4. Dérivé trinitré (*trinitrovératrol*) $(C^2H^2)^2C^{12}H^3[AzO^4]^3O^4$.

On chauffe le nitrovératrol ou l'acide vératrique avec l'acide azotique fumant ou un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés.

Il cristallise en prismes fusibles à 144°-145°, solubles dans l'alcool chaud et l'éther. (Tiemann et Matsmoto.)

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLIQUE $(C^2H^2)(C^4H^4)C^{12}H^6O^4$ (*éthylgaïacol*).

On chauffe le gaïacol avec de l'iodure d'éthyle et de la potasse alcoolique (Tiemann et Koppe.)

C'est un liquide bouillant à 215°.

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^{12}H^6O^4$.

Il paraît prendre naissance dans la distillation sèche de l'acide diéthylprotocatéchique; mais on ne l'a jamais obtenu à l'état de pureté parfaite. (Koelle.)

ÉTHER MÉTHYLPROPYLIQUE $(C^2H^2)(C^6H^6)C^{12}H^6O^4$ (*propylgaïacol*).

On l'isole des produits fournis par la distillation pyrogénée de l'acide méthylpropylprotocatéchique, en les soumettant à des fractionnements successifs.

C'est un liquide bouillant à 240°-245°.
(Cahours).

L'éther monosulfurique et **l'éther disulfurique** ne sont connus qu'à l'état de sels de potassium qui ont respectivement pour formules $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2HKO^8)$ et $C^{12}H^2(S^2HKO^8)^2$; ils sont cristallisés en fines aiguilles blanches, très instables; leur solution colore le perchlorure de fer en violet. On les prépare exactement comme deux composés correspondants de la résorcine (Baumann.) (Voir plus bas *Éthers de la résorcine.*)

ÉTHER CARBONIQUE $C^{12}H^{2}(C^{2}H^{2}O^{6})$.

On le prépare comme l'éther phénylcarbonique, en faisant réagir l'éther chlorocarbonique sur la pyrocatéchine additionnée de potasse. (Bender.)

On peut aussi, comme dans la préparation de l'éther carbonique de l'hydrobenzoïne, employer le dérivé sodé de la pyrocatéchine. (Wallach.)

Il cristallise en prismes quadrangulaires solubles dans l'alcool absolu, fusibles à 118° et volatils à 225°-230°. (Bender.)

L'éther diacétique $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$,

L'éther dibenzoïque $C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

Ont été préparés par Nachbaur au moyen de la pyrocatéchine et du chlorure d'acétyle ou de benzoïle : ils ne paraissent pas avoir été obtenus avec des caractères bien certains, quoi qu'ils aient été obtenus cristallisés, le premier en aiguilles, le second en prismes rhombiques assez bien déterminés. (Nachbaur).

L'éther méthylacétique de la pyrocatéchine $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{4}O^{2}[C^{4}H^{4}O^{4}])$ (ou *acétylgaïacol*) se prépare en chauffant pendant quelques heures, dans un appareil à reflux, le gaïacol avec un excès d'anhydride acétique ; on précipite cet éther par affusion d'eau, et on soumet le liquide huileux qui se sépare à une série de distillations fractionnées.

Ce composé est liquide ; il bout à 235°-240°. (Tiemann et Koppe.)

§ II

ÉTHERS DE LA RÉSORCINE

ÉTHER MÉTHYLIQUE $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{6}O^{4})$ (*Méthylrésorcine*).

Préparation. — 1. On chauffe pendant 10 heures, en vase clos, une molécule de résorcine, une molécule d'alcool méthylique et une molécule d'acide sulfurique. Après avoir neutralisé par un alcali, il se sépare une matière huileuse que l'on rectifie. D'après les auteurs de ce procédé, la monométhylrésorcine prend seule naissance. (Wallach et Wüsten.)

Le procédé suivant fournit simultanément les deux dérivés méthylés.

2. On chauffe à 160°, en tubes scellés, pendant quelques jours, un mélange intime de 1 molécule de résorcine, 2 molécules de méthylsulfate de potassium et 2 molécules de potasse, le tout arrosé d'alcool absolu. Après le refroidissement, on ajoute un peu d'eau, on neutralise par l'acide sulfurique étendu et on agite le tout avec de l'éther. Le résidu de l'évaporation de la solution éthérée est ensuite distillé avec l'eau tant qu'il passe des gouttelettes huileuses. Le corps qui distille ainsi est de la diméthylrésorcine qui se sépare en partie

sous forme huileuse (la portion restée en dissolution dans l'eau est enlevée par l'éther); il ne reste plus qu'à la rectifier.

Quant au liquide aqueux resté dans la cornue, il renferme la monométhylrésorcine, ainsi que la résorcine en excès; pour extraire ces deux corps on épuise le liquide par l'éther, et, après avoir chassé l'éther, on les sépare par distillation fractionnée. (Habermann.)

On peut encore les séparer en saturant de chlorure de sodium le liquide qui les renferme; la résorcine reste dissoute, tandis que la monométhylrésorcine vient surnager; on la recueille et on la rectifie. (Weselsky et Benedikt.)

Propriétés. — C'est une huile d'une couleur ambrée, très réfrigérente, plus dense que l'eau. Elle est un peu soluble dans l'eau bouillante, beaucoup plus dans l'alcool aqueux, et presque en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; sa solution aqueuse colore en violet le perchlorure de fer. Ce corps s'épaissit à — 17° mais ne cristallise pas; il bout à 243°-244° et ne distille pas avec la vapeur d'eau.

Dérivés, bromés, nitrés.

1. Éther monométhylique tribromé $C^2H^2(C^{12}H^5Br^3O^4)$.

On ajoute peu à peu, et tant qu'il y a décoloration, du brome à une solution éthérée d'éther méthylique de la résorcine.

On chasse l'éther par distillation et l'on fait cristalliser le résidu dans l'essence de pétrole. On obtient ainsi de fines aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, l'éther, etc., et fusibles à 104°. (Tiemann et Parrisius.)

2. Éther monométhylique mononitré $C^2H^2(C^{12}H^5[AzO^4]O^4)$.

Il existe sous deux modifications :

(*a*) L'une est volatile avec la vapeur d'eau et fusible à 95°.

(*b*) L'autre n'est pas volatile avec la vapeur d'eau; elle fond à 144°.

Leur préparation est assez compliquée, car elle est accompagnée de la formation de matières colorantes dont la constitution n'est pas connue.

On ajoute peu à peu à 8 grammes d'éther monométhylique ou diméthylique dissous dans 500 grammes d'éther anhydre, 3 centimètres cubes d'acide azotique saturé d'acide azoteux. On maintient ce mélange à 0° pendant 24 heures, puis on filtre et on épuise la solution éthérée par une solution de potasse; cette liqueur aqueuse est saturée par l'acide sulfurique étendu et filtrée. Cette solution est à son tour épuisée par l'éther, qui abandonne par évaporation le mélange des deux dérivés mononitrés; on les sépare en mettant à profit leur propriété fondamentale, c'est-à-dire en soumettant le mélange à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. (Weselsky et Benedikt.)

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2C^{12}H^6O^4$ (*diméthylrésorcine*).

Préparation. — 1. Elle prend naissance en même temps que l'éther mo-

nométhylique dans la réaction de la résorcine sur le méthylsulfate de potassium additionné de potasse. (Habermann.) (Voir plus haut.)

2. Il est préférable d'employer le procédé suivant.

On chauffe à 250°, en vase clos, pendant 5 à 6 heures, 1 partie de résorcine dissoute dans l'alcool méthylique, 1 partie 1/2 de potasse fondue et 3 parties d'iodure de méthyle. Le produit de la réaction est saturé par de l'acide chlorhydrique, et la couche huileuse qui se sépare est neutralisée puis distillée dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne la diméthylrésorcine. On purifie celle-ci par des lavages à la potasse étendue de moitié de son volume d'eau. (Œchsner de Coninck.)

Propriétés. — Ce composé est un liquide huileux, presqu'incolore, très réfringent. Il bout à 210°-212°; sa densité à 0° est de 1,075; il est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. (Œchsner de Coninck.)

Dérivés chlorés, bromés, nitrés.

1. Éther diméthylique monochloré $(C^2H^2)^2C^{12}H^5ClO^4$.

On fait passer un courant de chlore dans la diméthylrésorcine dissoute dans l'acide acétique; il se dépose au bout de quelque temps des cristaux qu'on exprime, qu'on lave à l'acide acétique et qu'on dessèche dans le vide.

Il cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles fusibles à 118°, solubles surtout dans l'alcool bouillant et l'éther. (Hœnig.)

2. Éther diméthylique dichloré $(C^2H^2)^2C^{12}H^4Cl^2O^4$.

On sature par le chlore les eaux mères acétiques d'où s'est déposé le corps précédent, on évapore dans le vide au-dessus de la chaux vive. Il se sépare une matière huileuse offrant la composition sus-indiquée. (Hœnig.)

3. Éther diméthylique dibromé $(C^2H^2)^2C^{12}H^4Br^2O^4$.

On verse une solution acétique de brome dans une solution acétique froide ou chaude de diméthylrésorcine. Il se sépare des cristaux rhomboïdaux d'éther diméthylique dibromé, fusibles à 137°-138°, solubles seulement dans l'éther. (Hœnig.)

4. Ether diméthylique dinitré $(C^2H^2)^2C^{12}H^4[AzO]^2O^4$.

On fait digérer à froid, pendant 10 minutes, une solution acétique de diméthylrésorcine avec son volume d'acide nitrique ordinaire. On agite avec de l'éther; on évapore la solution éthérée; on fait recristalliser le résidu dans l'alcool bouillant.

Il se présente sous forme de cristaux bruns, fusibles à 67°. (Hœnig.)

5. Éther diméthylique trinitré $(C^2H^2)^2C^{12}H^3[AzO^4]^3O^4$.

On verse dans l'acide sulfurique froid le mélange de diméthylrésorcine et

d'acide azotique dont les proportions ont été indiquées ci-dessus; on précipite par l'eau et l'on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. Ce liquide l'abandonne par évaporation en lamelles presque incolores, fusibles à 123°-124°, solubles dans l'alcool et l'éther. (Hœnig.)

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLIQUE $(C^2H^2)(C^4H^4)C^{12}H^6O^4$.

Préparation. — On chauffe à 160°-170° un mélange équimoléculaire de méthylrésorcine, d'éthylsulfate de potassium et de potasse caustique. On reprend le produit par l'eau, on l'acidule par l'acide sulfurique et on le distille dans un courant de vapeur d'eau.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, miscible en toutes proportions aux dissolvants habituels des éthers. Il bout à 216°. (Spitz.)

En remplaçant l'éthylsulfate de potassium par le propylsulfate, l'isobutylsulfate, l'isoamylsulfate de potassium, on obtient respectivement les éthers suivants :

ÉTHER MÉTHYLPROPYLIQUE $(C^2H^2)(C^6H^6)C^{12}H^6O^4$: liquide incolore, huileux, bouillant à 226°.

ÉTHER MÉTHYLISOBUTYLIQUE $(C^2H^2)(C^8H^8)C^{12}H^6O^4$: liquide semblable au précédent et bouillant à 234°.

ÉTHER MÉTHYLISOAMYLIQUE $(C^2H^2)(C^{10}H^{10})C^{12}H^6O^4$: liquide bouillant à 236°-237° (Spitz.)

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^{12}H^6O^4$.

On le prépare soit comme l'éther diméthylique (Weselsky et Benedikt), soit en distillant avec de la chaux l'acide métadiéthyldioxybenzoïque. (Barth.)

Il bout à 235°-236°. (Barth.)

Dérivés nitrés.

1. Les dérivés mononitré et dinitré de l'éther diéthylique ne sont pas connus.

Lorsqu'on traite l'éther diéthylique par l'acide azotique saturé d'acide azoteux, en opérant comme on l'a fait pour l'éther monométhylique mononitré, on obtient de même deux dérivés mononitrés isomériques $(C^4H^4)(C^{12}H^5[AzO^4]O^4)$, dérivés de l'éther monoéthylique; ce sont :

(*a*) L'*éther monoéthylique mononitré volatil avec la vapeur d'eau*. Il est en aiguilles jaunes fusibles à 79°. Traité par le brome, il fournit un dérivé bromé $(C^4H^4)(C^{12}H^4Br[AzO^4]O^4)$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 114°.

(*b*) L'*éther monoéthylique mononitré non volatil avec la vapeur d'eau*. Il cristallise en aiguilles blanches fusibles à 131°. Il donne un dérivé bibromé

$(C^4H^4)(C^{12}H^3Br^2[AzO^4]O^4)$ qui cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 69°. (Weselsky et Benedikt.)

2. Éther diéthylique trinitré $(C^4H^4)^2(C^{12}H^3[AzO^4]^3O^4)$.

Syn. : *Éther éthyl-styphnique.*

On l'obtient en chauffant le sel d'argent de la trinitrorésorcine (styphnate d'argent) avec l'iodure d'éthyle; on épuise la masse par l'éther que l'on évapore ensuite.

Ses cristaux sont fusibles à 120°,5; ils sont solubles dans l'alcool et l'éther. (Stenhouse.)

ÉTHER DIPROPYLIQUE $(C^6H^6)^2C^{12}H^6O^4$.

On le prépare comme la combinaison diméthylique.

Il bout à 251°. (Kariof.)

ÉTHER RÉSORCINIQUE $(C^{12}H^2)H^2O^2)(C^{12}H^6O^4)$.

Il prend naissance par déshydratation de la résorcine sous l'influence de l'acide sulfurique à froid, ou de l'acide chlorhydrique à chaud, ou du sodium à la température de sa fusion.

Préparation. — 1. On chauffe pendant quelques heures à 180°, en vases clos, 20 grammes de résorcine avec 25 grammes d'acide chlorhydrique concentré. Le produit résineux brut est lavé à l'eau, séché, pulvérisé et dissous à chaud dans l'alcool à 96°; cette solution est traitée par une solution alcoolique d'acétate de plomb. Le précipité plombique qui se forme est mis en suspension dans l'alcool et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré; la solution est filtrée et évaporée pour chasser l'hydrogène sulfuré et l'alcool. Pour purifier le résidu, on le dissout dans l'ammoniaque et on le précipite de la solution filtrée en neutralisant celle-ci par l'acide chlorhydrique. (Barth et Weidel.)

2. On peut encore chauffer à 190° un mélange d'acide résorcine-disulfonique (1 mol.) et de résorcine (2 mol.); il se dégage de l'eau et de l'acide sulfureux. Après refroidissement, on reprend par la soude diluée et bouillante, et l'on précipite finalement par un acide. (Hazura et Julius.)

Propriétés. — L'éther résorcinique est une poudre amorphe, d'un brun rouge, qui prend l'éclat métallique quand on la comprime. Il n'est soluble en quantités notables que dans l'alcool chaud et l'acide acétique cristallisable; les alcalis le dissolvent aussi et la solution, d'un rouge foncé, possède une fluorescence verte qui apparaît par la dilution.

Distillé avec la poudre de zinc, il fournit de la benzine et du diphényle.

Chauffé à 100° avec du chlorure d'acétyle, il donne naissance à un dérivé diacétique $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{12}H^2[C^4H^4O^4]^2)$. Lorsqu'on le traite en solution acétique par le brome à froid et qu'on étend la solution d'eau, il se précipite un dérivé tétrabromé $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{12}H^2Br^4O^4)$. Ces deux dérivés, acétylé et bromé, sont des poudres rouges amorphes. (Barth et Weidel.)

Lorsqu'on traite la mononitrorésorcine par deux fois et demi son poids d'acide sulfurique concentré, il se forme un dérivé dinitré de l'éther résorcinique $C^{12}H[AzO^4](H^2O^2)(C^{12}H^5[AzO^4]O^4) + H^2O^2)$, qui se dépose lorsqu'on verse dans l'eau le liquide acide; on fait recristalliser ce dépôt dans l'eau bouillante : ce corps cristallise en aiguilles roses peu stables. (Hazura et Julius.)

ÉTHERS SULFURIQUES $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$ et $C^{12}H^2(S^2H^2O^2)^2$.

Ces deux éthers ne sont connus qu'à l'état de sels de potassium ayant respectivement pour formules $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2HKO^8)$ et $C^{12}H^2(S^2HKO^8)^2$. On les prépare simultanément par la méthode générale donnée par Baumann.

On met en contact pendant 6 heures : 20 parties de résorcine, 20 parties de potasse dissoutes dans 25 parties d'eau et 45 parties de pyrosulfate de potassium pulvérisé. On chauffe alors pendant quelques instants à 100°, et l'on épuise la masse par le double de son volume d'alcool à 90°; on élimine ainsi le sulfate de potasse résultant de la réaction. On filtre, on ajoute encore au liquide son volume d'alcool à 90°: il se précipite le sel de potassium de l'éther disulfurique $C^{12}H^2(S^2HKO^8)^2$.

Les eaux mères renferment le sel de potassium de l'éther monosulfurique $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2HKO^8)$; il suffit, pour le précipiter, de les concentrer et de les neutraliser par l'acide sulfurique étendu. (Baumann.)

Le premier de ces sels cristallise en aiguilles tricliniques. Il est peu stable; ses solutions aqueuses s'altèrent à la longue, elles colorent en violet le perchlorure de fer.

Le second cristallise en fines aiguilles; il est soluble dans l'eau, d'où l'alcool le précipite; ses solutions aqueuses ne colorent pas le perchlorure de fer.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il se dédouble en résorcine et sulfate de potasse; chauffé seul à 160°, il se transforme en sel de potasse d'un acide sulfoconjugué. Il peut donner naissance, par double décomposition, à un sel de baryum $C^{12}H^2(S^2HBaO^8)^2$ cristallisé.

Il apparaît dans l'urine des chiens auxquels on a fait absorber 2 à 3 grammes de résorcine.

(Baumann.)

DIÉTHYLCARBONATE DE RÉSORCINE $\left\langle \begin{array}{l} C^{12}H^2(C^2H^2O^6). \\ (C^4H^4)^2(C^2H^2O^6). \end{array}\right.$

Lorsqu'on traite le dérivé sodé de la résorcine par l'éther éthylchlorocarbonique, on obtient, non pas un éther carbonique de la résorcine $C^{12}H^2(C^2H^2O^6)$ comme dans le cas de l'hydrobenzoïne et de la pyrocatéchine, mais un éther mixte dérivé à la fois de la résorcine et de l'alcool éthylique, comme dans le cas du glycol éthylique.

Le composé est une huile épaisse, distillant sous la pression ordinaire à 298°-302° en se décomposant partiellement, et à 260° sous la pression de 200^{mm} sans altération.

(Wallach.)

ÉTHER DIACÉTIQUE $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

On l'obtient en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur la résorcine. (Malin.) C'est un liquide bouillant à 275°, sous la pression de 708mm.

ÉTHER DIBENZOIQUE $C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

On l'obtient comme l'éther diacétique, au moyen du chlorure de benzoïle. (Malin.)

Il forme des cristaux fusibles à 117°.

On obtient pareillement à l'aide du chlorure de benzoïle et des résorcines monochlorée, dichlorée, trichlorée, des éthers dibenzoïques monochloré dichloré et trichloré, sous forme de cristaux microscopiques. Le premier est fusible à 98°, le second à 127° et le troisième à 135°. (Reinhard.)

L'anhydride phtalique donne avec la résorcine une résorcine-phtaléine ou fluorescéine, qui fonctionne comme phénol diatomique. Comme telle, elle fournit, aux dépens de sa fonction phénolique, des éthers véritables, saponifiables par les alcalis dans les conditions ordinaires. Ses éthers, ainsi que ceux que fournissent ses nombreux dérivés, ont déjà été décrits à la suite de la résorcine (Voir Encyclopédie, *Alcools et Phénols*, pages 586 à 590).

§ III

ÉTHERS DE L'HYDROQUINONE

ÉTHER MONOMÉTHYLIQUE $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{6}O^{4})$.

Préparation. — 1. Il prend naissance dans le dédoublement de l'arbutine en même temps que l'hydroquinone et d'autres produits (Voir *Glucosides*).

2. On le prépare en même temps que l'éther diméthylique, en faisant réagir sur l'hydroquinone la potasse et le méthylsulfate de potassium; on suit exactement le procédé qui a été indiqué par Habermann pour la préparation simultanée de la méthyl et de la diméthyl-résorcine.

Propriétés. — Ce corps cristallise en prismes incolores; peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, ils fondent à 55° et se volatilisent à 243°. (Habermann.)

Dissous dans l'éther et traité par l'acide azotique, il fournit un dérivé mononitré $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{5}[AzO^{4}]O^{4})$ qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 35°. (Weselski et Benedikt.)

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^{2}H^{2})^{2}C^{12}H^{6}O^{4})$.

Préparation. — 1. Il prend naissance en même temps que l'éther mono-

méthylique dans la réaction de l'hydroquinone sur le méthylsulfate de potassium en présence de potasse (voir plus haut). (Habermann.)

2. On fait bouillir au réfrigérant ascendant 78 grammes d'hydroquinone, 234 grammes d'iodure de méthyle et 95 grammes de potasse dissoute dans 200 grammes d'alcool méthylique; on précipite par l'eau et l'on rectifie. (Mulhauser.)

Propriétés. — Il fond à 55°-56°; il est soluble dans l'eau bouillante.

Dérivés chlorés, bromés, nitrés.

1. Éther diméthylique dichloré $(C^2H^2)^2C^{12}H^4Cl^2O^4$. La diméthylhydroquinone dissoute dans l'acide acétique absorbe le chlore avec une grande énergie à froid. Après quelque temps, il se dépose des aiguilles incolores; on interrompt alors le courant de chlore et l'on expose le tout dans le vide sur un vase rempli de chaux vive. On filtre, on lave les cristaux avec de l'acide acétique, on les exprime et on les sèche.

Ils fondent à 126° et se dissolvent bien, surtout dans l'acide acétique chaud, l'alcool et l'éther. (Habermann.)

2. Éther diméthylique tétrachloré $(C^2H^2)^2C^{12}H^2Cl^4O^4$.

Les eaux mères acétiques du dérivé dichloré sont saturées par le chlore. Il se forme un magma cristallin qu'on exprime et qu'on sèche.

Ce corps possède la même solubilité que le précédent; il fond à 153°-154°. (Habermann.)

3. Éther diméthylique dibromé $(C^2H^2)^2C^{12}H^4Br^2O^4$.

On traite une solution acétique chaude de diméthylhydroquinone par du brome ; on achève l'opération comme pour le dérivé dichloré.

Les cristaux de ce corps sont incolores, ils fondent à 142°.

4. Éther diméthylique mononitré $(C^2H^2)^2C^{12}H^5[AzO^4]O^4$.

A une émulsion de diméthylhydroquinone dans de l'eau portée à 40°-50°, on ajoute un dixième de son volume d'acide azotique ordinaire et l'on agite vivement ; il se sépare une liqueur huileuse qui se prend en cristaux.

Ceux-ci sont solubles dans l'alcool à 50° bouillant ; ils fondent à 70°-71°. (Habermann.)

Réduit par le chlorure stanneux il fournit l'amido-diméthylhydroquinone $(C^2H^2)^2C^{12}H^5[AzH^2]O^4$, corps cristallisé en lamelles nacrées fusibles à 81°.

5. Éther diméthylique dinitré $(C^2H^2)^2C^{12}H^4[AzO^4]^2O^4$.

On ajoute à une solution acétique concentrée et bien refroidie de diméthylhydroquinone son volume d'acide azotique ordinaire ; on étend d'eau et on fait recristalliser dans l'alcool bouillant les flocons jaunes qui se déposent.

Il fond à 169°-170°. (Habermann.)

6. Éther diméthylique trinitré $(C^2H^2)^2C^{12}H^3[AzO^4]^3O^4$.

On dissout dans l'acide acétique bouillant le dérivé dinitré, on mélange cette solution refroidie avec son volume d'acide azotique fumant et l'on verse goutte à goutte dans ce liquide bien refroidi deux parties d'acide sulfurique pour une partie d'acide azotique employée. On étend d'eau la liqueur, et l'on fait cristalliser les flocons qui se déposent dans l'alcool bouillant. Ce dérivé est en aiguilles prismatiques fusibles à 100°-101°. (Habermann.)

ÉTHER MONOÉTHYLIQUE $(C^4H^4)C^{12}H^6O^4$.

On le prépare en chauffant l'hydroquinone avec la potasse et l'iodure d'éthyle.

Aiguilles soyeuses, fusibles à 66°, volatiles à 246°-247°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther. (Wichelhaus.)

Traité en solution éthérée par l'acide azotique, il fournit un dérivé mononitré $(C^4H^4)C^{12}H^5[AzO^4]O^4$ fusibles à 85°. (Weselski et Benedikt.)

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^{12}H^6O^4$.

On chauffe l'éther monoéthylique précédent avec de l'iodure d'éthyle et de la potasse.

Il fond à 72°.

On obtient pareillement, en chauffant la trichlorohydroquinon et la tétrachlorohydroquinone avec de la potasse et de l'iodure d'éthyle, les dérivés *trichloré* $(C^4H^4)^2C^{12}H^3Cl^3O^4$ et *tétrachloré* $(C^4H^4)^2C^{12}H^2Cl^4O^4$ de cet éther.

Le premier fond à 68°,5 ; le second à 112°. Ce sont des composés peu stable. (Graebe.)

L'Éther diéthylique mononitré $(C^4H^4)^2C^{12}H^5[AzO^4]O^4$ se prépare en dissolvant l'éther diéthylique dans 4 à 5 parties d'acide acétique, et en additionnant cette solution de son volume d'acide azotique (D = 1,25).

Il forme de longues aiguilles fusibles à 49°.

L'Éther diéthylique dinitré $(C^4H^4)^2C^{12}H^4[AzO^4]^2O^4$ se prépare comme le précédent, mais en employant l'acide nitrique concentré (D = 1,56). Il existe sous deux modifications isomériques que l'on sépare en mettant à profit leur inégale solubilité dans l'alcool : l'une, très peu soluble dans l'alcool, fond à 176° ; l'autre, beaucoup plus soluble, est fusible à 130°.

L'Éther diéthylique trinitré $(C^4H^4)^2C^{12}H^3[AzO^4]^3O^4$. On l'obtient par le procédé qui sert à préparer l'éther diméthylique trinitré. Les deux isomères dinitrés donnent le même dérivé trinitré fusible à 155°. (Nietzki.)

ÉTHER MONOSULFURIQUE $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2H^2O^8)$.

On ne le connaît qu'à l'état de sel de potassium $C^{12}H^2(H^2O^2)(S^2HKO^8)$.

Celui-ci se prépare comme le dérivé correspondant de la résorcine, mais on

n'a pu isoler dans cette réaction le sel de l'éther disulfurique. Il cristallise en tables rhombiques. (Baumann.)

DIÉTHYLCARBONATE D'HYDROQUINONE $\left\langle \begin{array}{l} C^{12}H^2(C^2H^2O^6). \\ (C^4H^4)^2(C^2H^2O^6). \end{array} \right.$

On l'obtient comme le composé correspondant dérivé de la résorcine.

Il cristallise en longues aiguilles qui fondent à 100° et distillent à 310°. Un ébullition prolongée le décompose.

(Bender — Wallach.)

ÉTHER DIACÉTIQUE $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2$.

On le prépare en chauffant l'hydroquinone avec l'anhydride acétique ou avec le chlorure d'acétyle.

Prismes fusibles à 123°-124°. Une ébullition prolongée avec l'eau le décompose en acide acétique et hydroquinone. (Hesse — Nietzki.)

On prépare de même les deux éthers suivants.

ÉTHER DIPROPIONIQUE $C^{12}H^2(C^6H^6O^4)^2$.

Cristaux foliacés fusibles à 115°.

ÉTHER DIBENZOIQUE $C^{12}H^2(C^{14}H^6O^4)$.

Aiguilles soyeuses fusibles à 109°.

§ IV

ÉTHERS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE

ÉTHER MONOMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)C^{14}H^8O^4$.

Syn. : *Créosol. — Méthylhomopyrocatéchine*,

Formation. — Ce corps existe dans les portions de la créosote qui distillent à 210°-220°; il existe également dans les produits de la distillation sèche de la résine de gaïac. Le corps décrit sous le nom d'hydrure de gaïacyle est un mélange de deux éthers monométhyliques homologues : le gaïacol ou méthylpyrocatéchine, et le créosol ou méthylhomopyrocatéchine.

Sa constitution a été établie par Hlasiwetz.

Préparation. — On dissout dans son volume d'éther la portion de la créosote qui distille à 218°-220°, et on l'additionne d'une solution alcoolique très concentrée de potasse. Il se précipite un sel potassique ayant pour formule $(C^2H^2)C^{14}H^6K^2O^4$; on le recueille et on le décompose par l'acide sulfurique

étendu ou l'acide oxalique. L'huile qui se sépare est lavée à l'eau, séchée par un courant d'hydrogène sec, et rectifiée. (Hlasiwetz et Barth.)

Propriétés. — C'est une huile d'une odeur aromatique; sa densité à 15° est de 1,0894; il bout sans décomposition à 219°-220° lorsqu'on opère à l'abri de l'air dans un gaz inerte. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, etc.

Il colore les persels de fer comme le fait le gaïacol; il réduit à chaud les sels d'argent à l'état de miroir; il dissout en abondance le chlorure de calcium fondu, ce qui empêche d'employer ce sel à sa dessiccation. Traité par l'acide iodhydrique gazeux ou fondu avec la potasse, il régénère l'homopyrocatéchine. Traité par le perchlorure de phosphore il paraît donner l'éther méthylique parachloré du métacrésylol.

(Hlasiwetz — Tiemann et Koppe.)

Combinaisons avec les métaux. — Le créosol, en vertu de sa fonction phénolique restée libre, se combine aux métaux alcalins pour former des sortes d'alcoolates.

La combinaison ammoniacale est très instable; c'est ce qui permet de séparer le créosol du gaïacol, dont la combinaison correspondante est au contraire très stable.

Il se combine au potassium en deux proportions.

1° Le dérivé potassé $(C^2H^2)C^{14}H^7KO^4.(C^2H^2)C^{14}H^8O^4 + H^2O^2$ cristallise en aiguilles solubles dans l'éther et l'alcool; il se dissout dans l'eau, mais en se décomposant. On le prépare en dissolvant le potassium dans le créosol ou dans la créosote chauffés à 90°; le produit cristallin qui se forme par refroidissement est purifié par cristallisation dans l'éther chaud.

2° Le dérivé potassé $(C^2H^2)C^{14}H^7KO^4$ cristallise en aiguilles feutrées solubles dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient facilement en mélangeant une solution alcoolique concentrée de potasse avec de la créosote ou du créosol qu'on a dissous dans la moitié de leur volume d'éther; comme il est peu soluble dans l'éther il se précipite.

Les combinaisons avec le sodium n'ont jamais été obtenues cristallisées.

La combinaison monobarytique $(C^2H^2)C^{14}H^7BaO^4 + 3H^2O^2$ s'obtient comme la combinaison monopotassique en dissolvant la baryte caustique dans le créosol ou dans la créosote.

Ces composés, chauffés dans un courant d'hydrogène à 80°-90°, perdent leur eau de cristallisation.

(Hlasiwetz.)

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2C^{14}H^8O^4 — C^{14}H^4(C^2H^4O^2)^2$.

Syn. : *Méthylcréosol.* — *Diméthylpyrocatéchine.*

Il existe, comme son homologue inférieur le créosol, dans la créosote de hêtre.

Préparation. — On dissout le dérivé potassique du créosol dans l'alcool

méthylique, on chauffe cette dissolution à 100° avec un excès d'iodure de méthyle et l'on distille. L'huile qui se sépare lorsqu'on additionne d'eau le produit distillé est agitée avec de la potasse pour enlever l'excès de créosol potassé, puis enfin rectifiée.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant à 216°; il est insoluble dans l'eau et les alcalis étendus, soluble dans l'alcool et l'éther. Il ne colore pas les persels de fer. Oxydé par le permanganate de potasse, il fournit de l'acide diméthylprotocatéchique fusible à 174°. (Tiemann et Mendelshon.)

ÉTHER MÉTHYLÉTHYLIQUE $(C^2H^2)(C^4H^4)C^{14}H^8O^4$.

Syn. : *Éthylcréosol.*

On l'obtient comme le précédent en faisant réagir le créosol potassé sur l'iodure d'éthyle.

C'est un liquide dont les caractères ne sont pas bien nets. (Hlasiwetz.)

ÉHTER MÉTHYLACÉTIQUE — $C^{14}H^4(C^2H^2O^2)(C^4H^4O^4)$.

Préparation. On chauffe pendant trois heures environ, dans un appareil à reflux, du créosol avec un excès d'anhydride acétique ; on verse le produit de la réaction dans l'eau et l'on rectifie l'huile qui se dépose.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, bouillant à 246°-248°. Oxydé par le permanganate de potasse il donne de l'acide vanillique. (Tiemann et Mendelshon.)

§ V

ÉTHERS DE L'ORCINE

ÉTHER MONOMÉTHYLIQUE $C^2H^2(C^{14}H^8O^4)$ — $C^{14}H^4(H^2O^2)(C^2H^4O^2.)$

Syn. : *Méthylorcine.*

Elle prend naissance dans la préparation de l'éther diméthylique. (Voir plus bas.)

C'est une huile visqueuse bouillant à 275°, assez altérable à l'air, peu soluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

Traitée par l'eau de brome, elle forme un dérivé bibromé $C^2H^2(C^{14}H^6Br^2O^4)$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 146°. (Tiemann et Streng).

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2C^{14}H^8O^4$ — $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)^2$.

Syn. : *Diméthylorcine.*

Préparations des deux éthers méthyliques. — On chauffe pendant six heures, dans un appareil à reflux, un mélange formé de 1 partie d'orcine dés-

hydratée, 1 partie de potasse, et 3 parties d'iodure de méthyle, le tout additionné d'alcool méthylique. On chasse ensuite l'alcool par distillation, on sature le résidu par de l'acide sulfurique étendu et l'on épuise le produit brut en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther, qui dissout l'orcine non attaquée et les deux éthers méthyliques.

La solution éthérée est agitée, à son tour, avec une solution de potasse à 5 pour 100 qui s'empare de l'orcine non altérée et de l'éther monométhylique; cette solution potassique est acidulée par de l'acide sulfurique et épuisée par l'éther; l'éther étant chassé, on débarrasse le résidu de l'orcine qu'il renferme, d'abord par des lavages multiples à l'eau qui la dissout plus facilement que l'éther méthylique, puis par des rectifications successives.

La solution éthérée qui a été lavée à la potasse renferme l'éther diméthylique; il ne reste plus qu'à chasser l'éther par distillation au bain-marie et qu'à rectifier le résidu, pour avoir l'éther diméthylique pur. (Tiemann et Streng.)

Propriétés. — La diméthylorcine est un liquide incolore, mobile, distillant à 244°; elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Oxydée par le permanganate de potasse, elle fournit de petites quantités d'acide α-diméthylrésorcylique fusible à 175°-176°. (Tiemann et Streng.)

L'Éther diméthylique dibromé $(C^2H^2)^2C^{14}H^6Br^2O^4$ se prépare en ajoutant de l'eau de brome à une solution alcoolique de diméthylorcine; il se précipite une huile jaunâtre qui ne tarde pas à se concréter en lamelles incolores qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Il fond alors à 160°. (Tiemann et Streng.)

L'Éther diméthylique trinitré $(C^2H^2)^2C^{14}H^3[AzO^4]^3O^4$ se prépare en chauffant l'iodure de méthyle avec le sel d'argent de l'orcine trinitrée. Il fond à 69°,5. (Stenhouse.)

En chauffant l'orcine à 240°, en vase clos, avec de la potasse et un excès d'iodure de méthyle, de Luynes et Lionet ont obtenu un liquide bouillant à 250° qui a la formule d'un éther triméthylique de l'orcine; c'est plutôt un dérivé de substitution triméthylé $C^{14}H^5[C^2H^3]^3O^4$, car on ne peut, par les moyens ordinaires de saponification, le scinder en orcine et alcool méthylique.

En employant l'iodure d'éthyle dans les mêmes conditions, ces auteurs ont obtenu un dérivé triéthylé $C^{14}H^5[C^4H^5]^3O^4$, bouillant vers 265° et qui ne peut pas non plus être scindé en orcine et alcool éthylique.

ÉTHER MONOÉTHYLIQUE $(C^4H^4)C^{14}H^8O^4 — C^{14}H^4(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$.

Ses constantes physiques ne sont pas connues.

Dissous dans l'éther et traité à froid par l'acide azotique concentré chargé d'acide nitreux, il fournit deux dérivés dinitrés $(C^4H^4)C^{14}H^6[AzO^4]^2O^4$; l'un distille avec la vapeur d'eau, ses cristaux fondent à 54°; l'autre ne distille pas avec la vapeur d'eau, ses cristaux sont fusibles à 103°. (Weselsky et Benedikt.)

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^{14}H^8O^4$ — $C^{14}H^4(C^4H^6O^2)^2$.

Liquide sirupeux, bouillant à 240°-250°.

L'ÉTHER DIÉTHYLIQUE TRINITRÉ $(C^4H^4)^2C^{14}H^5[AzO^4]^3O^4$ se prépare comme l'éther méthylique correspondant. Il fond à 61°,5. (Stenhouse.)

ÉTHER ISOAMYLIQUE $(C^{10}H^{10})C^{14}H^8O^4$ — $C^{14}H^4(C^{10}H^{12}O^2)(H^2O^2)$.

Il cristallise en aiguilles incolores.

ÉTHER DIISOAMYLIQUE $(C^{10}H^{10})^2C^{14}H^8O^4$ — $C^{14}H^4(C^{10}H^{12}O^2)^2$.

Liquide sirupeux.

Ces éthers se préparent en chauffant l'orcine cristallisée avec la quantité théorique de l'iodure alcoolique correspondant. Leurs propriétés sont à peine connues. (De Luynes et Lionet.)

DIÉTHYLCARBONATE D'ORCINE $\left\langle \begin{array}{l} C^{14}H^4(C^2H^2O^6) \\ (C^4H^4)^2(C^2H^2O^6). \end{array} \right.$

On l'obtient comme le dérivé correspondant formé aux dépens soit de la résorcine, soit de l'hydroquinone.

C'est une huile épaisse, distillant à 310°-312°. Par une ébullition prolongée, elle perd de l'acide carbonique et donne de la mono-éthylorcine.

(Wallach.)

ÉTHER DIACÉTIQUE $C^{14}H^4(C^4H^4O^4)^2$.

On chauffe l'orcine avec le chlorure d'acétyle ; la masse visqueuse est traitée par l'eau pour décomposer le chlorure d'acétyle en excès, neutralisé par le carbonate de soude, et enfin épuisée par l'éther. On évapore l'éther et il reste une matière huileuse qui cristallise par le froid.

Ce corps cristallise en aiguilles feutrées ayant l'apparence d'un corps gras; il fond à 25°; il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. (De Luynes.)

ÉTHER DIBUTYRIQUE $C^{14}H^4(C^8H^8O^4)^2$.

On le prépare comme le précédent.

Liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. (De Luynes.)

ÉTHER STÉARIQUE $C^{14}H^4(C^{36}H^{36}O^4)^2$.

On chauffe l'acide stéarique avec l'orcine à 250°. On lave le produit à l'eau bouillante pour enlever l'orcine non combinée, on le mélange avec de la chaux éteinte pour saturer l'excès d'acide stéarique, et l'on épuise par l'éther.

C'est une matière d'apparence cireuse qu'un lait de chaux bouillant saponifie en orcine et acide stéarique. (Berthelot.)

ÉTHER DIBENZOIQUE $C^{14}H^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

On le prépare comme l'éther diacétique.

Il cristallise en aiguilles incolores fusibles à 40°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. (De Luynes.)

§ VI

ÉTHERS DES DIPHÉNOLS

1. α-DIPHÉNOL (ORTHO).

Éther diméthylique $(C^{2}H^{2})^{2}C^{24}H^{10}O^{4} — C^{24}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}$.

Syn. : *Dianisol.*

On l'obtient en chauffant à 120°-150°, en vase clos, le diphénol α avec de la potasse et de l'iodure de méthyle ; on épuise la masse par de l'éther qu'on chasse ensuite par distillation.

C'est un liquide bouillant à 310°-320°. (Barth.)

2. β-DIPHÉNOL (PARA).

Éther diméthylique $(C^{2}H^{2})^{2}C^{24}H^{10}O^{4} — C^{24}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}$.

On le prépare comme le précédent. Il cristallise en octaèdres microscopiques. (Barth et Schreder.)

3. γ-DIPHÉNOL.

Éther diacétique $C^{24}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

On chauffe le γ-diphénol avec l'anhydride acétique.

Ses cristaux fondent à 159°-160°. (Schmidt et Schültz.)

Éther dibenzoïque $C^{24}H^{6}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

On le prépare comme le précédent. (Engelhardt et Latschinow.)

4, δ-DIPHÉNOL.

Éther diacétique $C^{24}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.

On le prépare comme le dérivé γ. Il cristallise en écailles fusibles à 94°. (Schmidt et Schultz.)

§ VII

ÉTHERS DES DINAPHTOLS

1. α-DINAPHTOL.

Éther dibenzoïque $C^{40}H^{10}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

Cristaux rhombiques fusibles à 255°, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

2. β-DINAPHTOL.

Éther monobenzoïque $C^{40}H^{10}(H^{2}O^{2})(C^{14}H^{6}O^{4})$.

Cristaux rhombiques fusibles à 204°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Sa solubilité dans ces divers réactifs, beaucoup plus considérable que celle de l'éther dibenzoïque, permet de le séparer de ce dernier corps qui l'accompagne dans sa préparation.

Éther dibenzoïque $C^{40}H^{10}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$.

Prismes à quatre pans, fusibles à 160°.

Les trois éthers précédents se préparent par la réaction du chlorure de benzoïle sur le dinaphtol correspondant. (Dianin.)

CHAPITRE XI

ÉTHERS DES PHÉNOLS POLYATOMIQUES

§ I

PHÉNOLS TRIATOMIQUES

I. — ÉTHERS DU PYROGALLOL

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2C^{12}H^6O^6$ — $C^{12}(H^2O^2)(C^2H^4O^2)^2$.

Il existe dans la créosote provenant du goudron de hêtre.

Préparation. — 1. On le prépare en chauffant à 150°-160°, en vase clos, le pyrogallol (1 molécule) avec de l'iodure de méthyle (2 molécules) et de la potasse (2 molécules).

2. Pour l'extraire des fractions supérieures de la créosote du goudron de hêtre, qui en sont en quelque sorte la source première, on prépare le dérivé diméthylbenzoïque $(C^2H^2)^2(C^{12}H^4(C^{14}H^6O^4)O^2)$ à l'aide du chlorure de benzoïle (voir plus bas : Ether diméthylique du méthylpyrogallol). On isole le corps fusible vers 110°-118° et on le purifie par plusieurs cristallisations. On met ensuite l'éther diméthylique en liberté par un traitement à la potasse alcoolique ou à l'acide sulfurique pour éliminer l'acide benzoïque ; enfin, après avoir rectifié à 250°-255°, on fait cristalliser le produit distillé dans un mélange réfrigérant. (Hofmann.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes fusibles à 51°-52° et distillant à 253°.

Chauffé à 100° en tubes scellés avec l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en chlorure d'éthyle et en pyrogallol.

Oxydé avec ménagement il se transforme en cédriret ou cérulignone, ou éther tétraméthylique du tétraoxydiphénoquinone. (Hofmann.) (Voir Ethers des phénols-quinons.)

Mélangé avec 1 molécule d'éther diméthylique du méthylpyrogallol, il fournit par oxydation l'acide eupittonique $C^{50}H^{26}O^{18}$, en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance à la rosaniline au moyen de l'aniline et de la toluidine

$$\underbrace{2\,C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^{14}H^9Az}_{\text{Toluidine.}} - 3\,H^2 = \underbrace{C^{38}H^{17}Az^3}_{\text{Rosaniline.}}$$

$$\underbrace{2\ C^{16}H^{10}O^6}_{\text{Ether diméthylique du pyrogallol.}} + \underbrace{C^{18}H^{12}O^6}_{\text{Ether diméthylique du méthylpyrogallol.}} - 3\,H^2 = \underbrace{C^{50}H^{26}O^{18}}_{\text{Acide eupittonique.}}$$

Cette oxydation s'effectue en chauffant à 200°-220° le mélange des deux éthers : il se produit alors une combinaison sodique de l'acide eupittonique (sorte de matière colorante que l'on avait appelée autrefois pittacale) ; mais c'est à la présence de l'air qu'elle est due et non à celle de la soude ainsi que l'a démontré Hofmann.

L'acide eupittonique avait été préparé primitivement par Hofmann en chauffant l'éther diméthylique du pyrogallol avec de la potasse alcoolique et du sesquichlorure de carbone à la température de 120°-130° pendant 6 à 8 heures. On attribuait alors sa formation à une fixation de C^2O^4 sur 5 molécules d'éther diméthylique du pyrogallol, réaction analogue à celle qui donne naissance à l'acide rosolique à partir du phénol. Mais Hofmann reconnut lui-même plus tard que l'éther du pyrogallol qu'il avait employé n'ayant été purifié que par des distillations fractionnées, renfermait de l'éther diméthylique du méthylpyrogallol ; il s'est alors assuré que chacun de ces deux éthers pris séparément ne donnait pas d'acide eupittonique, mais que celui-ci se formait seulement lorsqu'ils étaient mélangés [1]. (Hofmann.)

ÉTHER MONOÉTHYLIQUE $(C^4H^4)C^{12}H^6O^6 - C^{12}(H^2O^2)^2(C^4H^6O^2)$.

Aiguilles blanches, fusibles à 95°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther en toutes proportions, volatiles avec la vapeur d'eau.

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^{12}H^6O^6 - C^{12}(H^2O^2)(C^4H^6O^2)^2$.

Ses cristaux fondent à 79° et distillent à 262° ; ils sont solubles dans les mêmes dissolvants que l'éther monoéthylique. Oxydé par le permanganate de potasse en solution acétique, il se transforme en éthylcérulignone ou éther

1. Pour l'acide eupittonique, voir aux *Acides*.
Pour l'historique détaillé, voir Hofmann, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXIV, (1880, t. II), p. 287.

tétréthylique du tétraoxydiphénoquinone. (Voir Ethers des phénols-quinons), (Hofmann.)

ÉTHER TRIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^3C^{12}H^6O^6 — C^{12}(C^4H^6O^2)^3$.

Longues aiguilles blanches fusibles à 39°. (Hofmann.)

Préparation des éthers éthyliques. — Ces trois éthers prennent simultanément naissance dans la réaction de l'éthylsulfate de potassium sur le pyrogallol en présence de potasse alcoolique.

Voici comment on les prépare et comment on les sépare les uns des autres.

On chauffe en vase clos, à 100°, pendant 24 heures, un mélange de pyrogallol, d'éthylsulfate de potassium et de potasse dissoute dans un grand excès d'alcool.

Pour extraire du produit de la réaction le mélange de ces dérivés éthylés et les séparer les uns des autres, on sature la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, on distille l'alcool au bain-marie et l'on épuise le résidu par de l'éther. Il reste après l'évaporation de l'éther une huile brune qu'on lave avec son volume d'eau pour enlever le pyrogallol non combiné. On la traite alors par la soude, qui dissout l'éthylpyrogallol et le diéthylpyrogallol en laissant insoluble le triéthylpyrogallol.

On distille les quatre cinquièmes de l'huile brute insoluble dans l'alcali et l'on obtient un liquide qui se concrète en une masse fibreuse; celle-ci est dissoute dans l'alcool, et cette solution, placée dans un mélange réfrigérant, est additionnée d'eau jusqu'à ce qu'elle se trouble; il se précipite alors de fines aiguilles de *triéthylpyrogallol* pur.

La séparation des éthers éthylpyrogallique et diéthylpyrogallique est difficile; on les précipite par l'acide chlorhydrique de leur solution alcaline, puis on traite leur mélange par une quantité insuffisante de soude pour tout dissoudre : l'*éther diéthylique* reste indissous; on le purifie par cristallisation dans l'alcool faible.

L'*éther monoéthylique* est précipité de sa solution alcaline par l'acide chlorhydrique ; on le purifie comme les deux éthers précédents. (Hofmann.)

Dérivés nitrés des éthers éthyliques.

On les prépare comme les dérivés nitrés de la résorcine, par le procédé de Weselsky et Benedikt.

ÉTHER MONOÉTHYLIQUE MONONITRÉ $(C^4H^4)C^{12}H^5[AzO^4]O^6$.

On traite par l'acide nitrique nitreux l'éther monoéthylique dissous dans l'éther; on agite la liqueur avec de la potasse; on neutralise par l'acide sulfurique la liqueur aqueuse qui se sépare et on l'épuise par de l'éther qu'on évapore ensuite; on fait recristalliser dans l'eau bouillante.

Il forme de longues aiguilles fusibles à 139°.

Éther diéthylique mononitré $(C^4H^4)^2C^{12}H^3[AzO^4]^2O^6$.

On le prépare comme l'éther précédent, à l'aide de l'éther diéthylique; il se forme d'abord un précipité cristallin qui est probablement une combinaison nitrique de l'éthylcédriret $C^{40}H^{24}O^{12} + AzO^5,HO$; on continue alors l'opération comme pour l'éther monoéthylique mononitré.

Il cristallise en aiguilles blanches fusibles à 123°.

Éther triéthylique dinitré $(C^4H^4)^3C^{12}H^4[AzO^4]^2O^6$.

On traite l'éther triéthylique par l'acide azotique ordinaire, les deux corps étant dissous dans l'acide acétique; il se sépare des cristaux qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

Aiguilles jaunes fusibles à 75°.

Éther triéthylique trinitré $(C^4H^4)^3C^{12}H^3[AzO^4]^3O^6$.

On traite l'éther triéthylique par l'acide azotique concentré; il se sépare une huile jaunâtre qui se concrète par refroidissement; on fait recristalliser dans l'alcool.

Cristaux soyeux fusibles à 95°. (Weselsky et Benedikt.)

ÉTHER MONOÉTHYLÉNIQUE $C^{12}(H^2O^2)(C^4H^6O^4)$.

Ce composé dérive du pyrogallol dont deux molécules d'eau alcoolique sont remplacées par une molécule de glycol diatomique.

Préparation. — On fait digérer à 100°, pendant 15 ou 20 heures, 2 molécules de pyrogallol avec 3 molécules de bromure d'éthylène et 6 molécules de potasse en solution alcoolique. On distille l'alcool, on sature le produit brut par l'acide chlorhydrique et on le traite par l'eau chaude. Il se sépare une huile colorée qu'on enlève par l'éther et qu'on distille ensuite.

Le produit distillé est repris par l'éther et la solution éthérée est agitée avec de la soude. La couche alcaline, saturée par un acide, abandonne une huile que l'on rectifie ensuite. (Magatti.)

Propriétés. — Cet éther est un liquide visqueux, incolore, bouillant à 267°.

Traité par le chlorure de benzoïle, il donne un dérivé benzoïque formé aux dépens de la fonction alcoolique restée libre. Celui-ci a pour formule $C^{12}(C^{14}H^6O^4)(C^4H^6O^4)$. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 100°.

(Magatti.)

ÉTHER MONOSULFURIQUE $C^{12}(H^2O^2)^2(S^2H^2O^8)$.

Il n'est pas connu à l'état de liberté. Son sel de potassium se prépare de la manière suivante.

A une solution de 33 grammes de potasse dans 33 grammes d'eau, on ajoute 25 grammes de pyrogallol et 70 grammes de pyrosulfate de potassium pulvérisé, et l'on abandonne la masse pendant 2 ou 3 heures à la température de 60°.

On la neutralise ensuite par l'acide sulfurique et on l'épuise par deux fois son volume d'alcool absolu ; on filtre, on ajoute de l'alcool absolu tant qu'il se produit un précipité ; on filtre de nouveau ; enfin on précipite par l'éther, de sa solution alcoolique, le pyrogallol-monosulfate de potassium.

Ce sel cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique étendu, il se scinde en acides ulfurique et pyrogallol ; sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration verte qui, par l'addition d'un alcali, vire au bleu, puis au rouge violacé.

ÉTHER TRIACÉTIQUE $C^{12}(C^4H^4O^4)^3$.

On l'a obtenu à l'état de cristaux sublimables sans décomposition, insolubles dans l'eau, en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le pyrogallol. (Nachbaur.)

II. ÉTHERS DU MÉTHYLPYROGALLOL

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2C^{14}H^8O^6$ — $C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)^2$.

Il existe dans les portions du goudron de hêtre qui distillent à 255°-277°.

Préparation. — On le prépare en saponifiant par la potasse alcoolique l'éther diméthylbenzoïque (voir plus bas), qui se scinde en acide benzoïque et en éther diméthylique. Le liquide huileux qui résulte de cette saponification distille à 260°-270° : ce n'est pas un produit unique. On le rectifie et l'on recueille le produit intermédiaire qui passe à 265° ; celui-ci finit par se prendre en cristaux que l'on débarrasse par pression du liquide qui les imprègne. (Hofmann.)

Propriétés. — Ses cristaux fondent à + 36° et distillent à 265°. Traité par le brome dissous dans le sulfure de carbone, il forme un dérivé bibromé $(C^2H^2)^2C^{14}H^6Br^2O^6$ fusible à 126°.

Chauffé en vases clos avec l'acide chlorhydrique, il donne le méthylpyrogallol, fusible à 129°. (Hofmann.)

ÉTHER DIMETHYLBENZOIQUE $(C^2H^2)^2C^{14}H^6O^4(C^{14}H^6O^4)$ — $C^{14}H^2(C^2H^4O^2)^2(C^{14}H^6O^4)$.

Préparation. — 1. On traite l'éther diméthylique par le chlorure de benzoïle et l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

2. On le prépare directement à l'aide du goudron de hêtre, car c'est ce dérivé qui sert à préparer l'éther diméthylique et ensuite le méthylpyrogallol.

Les portions du goudron de hêtre qui distillent à 255°-277° et qui sont susceptibles de s'unir aux alcalis sont traitées par le chlorure de benzoïle. On obtient ainsi un magma cristallin qui renferme trois corps ayant des rapports

de solubilité tellement semblables que ce n'est qu'avec de grandes difficultés qu'on parvient à les séparer par des cristallisations fractionnées; ce sont des dérivés benzoïlés qui correspondent : le premier à l'éther diméthylique du pyrogallol (il fond à 118°), le second à l'éther diméthylique du propylpyrogallol (il fond à 91°), et enfin le troisième à l'éther diméthylique du méthylpyrogallol (il fond à 118°-119°).

On a pu cependant obtenir un produit ayant un point de fusion fixe (118°-119°); c'est l'éther diméthylbenzoïque du pyrogallol. Il est la matière première d'où l'on tire tous les autres dérivés, savoir : par saponification au moyen de la potasse alcoolique, l'éther diméthylique, et par décomposition de celui-ci à l'aide de l'acide chlorhydrique, le méthylpyrogallol. (Hofmann.)

Propriétés. — Il fond à 118°-119°. Ses autres propriétés ont été indiquées plus haut.

III. ÉTHERS DU PROPYLPYROGALLOL

ETHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2C^{18}H^{12}O^6$ — $C^{18}H^6(C^2H^4O^2)^2(H^2O^2)$.

Préparation. — Il existe dans le goudron de hêtre; on l'extrait des portions de cette substance volatiles à 255°-277° [1].

Cette extraction s'effectue comme celle qui a été décrite à propos de l'éther diméthylique du méthylpyrogallol; seulement, dans ce cas, on isole le dérivé diméthylbenzoïque du propylpyrogallol, c'est-à-dire celui des trois qui est fusible à 91°. (Hofmann.)

Propriétés. — C'est un liquide qui entre en ébullition à 285°.

Cet éther forme avec les alcalis des sels monométalliques bien cristallisés. Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide acétique, il fournit un quinon $C^{16}H^8O^8$ cristallisé en aiguilles jaunes. Traité par le brome, il fournit un dérivé bibromé $(C^2H^2)^2C^{18}H^{10}Br^2O^6$ fusible à 108°-109°. Chauffé avec le chlorure de benzoïle il donne un *éther diméthylbenzoïque* $C^{18}H^6(C^2H^4O^2)^2(C^{14}H^6O^4)$ fusible à 91°, et avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique un éther diméthylacétique $C^{18}H^6(C^2H^4O^2)^2(C^4H^4O^4)$ cristallisé en prismes blancs fusibles à 87° : celui-ci, traité par le brome, donne un dérivé bibromé fusible à 101°,5-102°,5. Chauffé en vase clos à 150° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en alcool méthylique et propylpyrogallol fusible à 79°-80°. (Hofmann.)

1. Il résulte des travaux de A. W. Hofmann sur l'analyse immédiate de la créosote, effectuée par des distillations fractionnées, que les fractions inférieures se composent d'un mélange de phénols monoatomiques et diatomiques ou de leurs dérivés monométhylés, tandis que les fractions supérieures contiennent toute une série homologue de phénols triatomiques libres ou à l'état d'éthers diméthyliques.

IV. ÉTHERS DE LA PHLOROGLUCINE

Ces éthers sont peu connus; on n'a préparé que les suivants, et encore leurs propriétés sont-elles incertaines.

L'**éther triéthylique** $(C^4H^4)^3C^{12}H^6O^6$ ou $C^{12}(C^4H^6O^2)^3$, liquide huileux, distillable sans décomposition, se prépare en chauffant à 100° de la phloroglucine avec de l'alcool et de l'iodure d'éthyle. (Benedikt.)

L'**éther triacétique** $C^{12}(C^4H^4O^4)^3$, et l'**éther tribenzoïque** $C^{12}(C^{14}H^6O^4)^3$ forment de petits cristaux insolubles dans l'eau et dans l'alcool. On les obtient par la réaction du chlorure d'acétyle ou du chlorure de benzoïle sur la phloroglucine. (Hlasiwetz.)

---

§ II

ÉTHERS DES PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES

L'histoire chimique des phénols tétratomiques est peu avancée; nous n'aurons à citer que les quelques dérivés suivants :

1. **Éther tétracétique de la Sappanine** $C^{24}H^2(C^4H^4O^4)^4$. Petits prismes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. (Schrœder.)

2. **Éther tétracétique du Dioxybenzhydrol** $C^{32}H^{14}(C^4H^4O^4)^4$, cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine et dans l'alcool bouillant. (Baeyer.)

Ces éthers se préparent en chauffant le phénol correspondant avec l'anhydride acétique.

---

§ III

ÉTHERS DES PHÉNOLS HEXATOMIQUES

ÉTHERS DE L'HEXAOXYDIPHÉNYLE

Les dérivés que l'on a considérés comme des éthers hexaméthylique, hexacétique, hexapropionique de ce phénol, sont plutôt des dérivés de substitution méthylés, acétylés, etc.; la formule de l'hexaoxydiphényle

$C^{24}H^{10}O^{12} = C^{24}(H^2O^2)^5(-)(O^2)$ paraissant être plutôt celle d'un phénol polyatomique à fonction mixte que celle d'un phénol hexatomique à fonction simple.

Quant aux composés appelés *hydrocérulignone* et *hydroéthylcédriret*, il n'est pas démontré non plus que le premier soit l'éther tétraméthylique de l'hexaoxydiphényle, et le second son éther tétraéthylique : ils seront décrits plus loin avec les éthers des corps à fonction mixte. (Voir *Éthers des phénols à fonction mixte.*)

CHAPITRE XII

ÉTHERS DES ACIDES-ALCOOLS

1re SECTION [1]

ÉTHERS DES ACIDES DIATOMIQUES, MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

§ I

ÉTHERS DE L'ACIDE GLYCOLIQUE

ÉTHER MÉTHYLGLYCOLIQUE $C^2H^2(C^4H^4O^6)$.

On le prépare comme le suivant, en faisant réagir le glycolate de sodium sur l'éther méthylmonochloracétique dissous dans l'alcool méthylique. (Schreiner.)

Il bout à 151°,2. Densité = 1,186.

ÉTHER ÉTHYLGLYCOLIQUE $C^4H^4(C^4H^4O^6)$.

Préparation. — 1. On chauffe pendant un jour, à 160°, en vase clos, du glycolate de sodium bien sec avec la quantité équivalente d'éther éthylmonochloracétique et un excès d'alcool absolu.

$$\underbrace{C^4H^3NaO^6}_{\text{Glycolate de sodium.}} + \underbrace{C^4H^4(C^4H^3ClO^4)}_{\text{Ether éthylchloracétique.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^6)}_{\text{Ether éthylglycolique.}} + \underbrace{C^4H^2ClNaO^4}_{\text{Chloracétate de sodium.}}$$

On sépare le sel de sodium et on distille. (Heintz.)

1. Pour la théorie, voir *Généralités*, p. 20 et 29.

2. On chauffe l'éther chloracétique avec de l'acétate de sodium et de l'alcool à la température 150°. (Heintz.)

3. Le glycolide ou anhydride glycolique qui fixe H^2O^2 pour régénérer l'acide glycolique, fixe aussi $C^4H^6O^2$ pour former un éther de cet acide.

On enferme le glycolide avec une quantité équivalente d'alcool absolu en tubes scellés et l'on chauffe pendant quelques heures à 200° ; on dilue lentement le contenu des tubes dans de l'eau presque saturée de carbonate de soude ; l'éther glycolique vient surnager ; on le dessèche sur du carbonate de potasse (et non sur du chlorure de calcium, avec lequel il se combine) et on le distille. (Norton et Tcherniac.)

Propriétés. — Il bout à 160°. Densité à 0° = 1,107, à 23° = 1,082. Il se combine avec le chlorure de calcium. Traité par l'eau, il se décompose rapidement en alcool et acide glycolique.

ÉTHER PROPYLGLYCOLIQUE $C^6H^6(C^4H^4O^6)$.

On le prépare comme l'éther méthylique, à l'aide de l'éther propylchloracétique dissous sous l'alcool propylique. (Schreiner.)

Il bout à 170°,5. Densité = 1,064.

ACIDE MÉTHYLGLYCOLIQUE $C^4H^2(C^2H^4O^2)O^4$.

Syn. : *Acide méthoxacétique* .

Préparation. — On dissout 2 atomes de sodium dans l'alcool méthylique absolu, de façon à avoir 2 molécules de méthylate de sodium, et on ajoute au liquide 1 molécule d'acide chloracétique :

$$2C^2H^3NaO^2 + C^4H^3ClO^4 = C^4HNa(C^2H^4O^2)O^4 + C^2H^4O^2 + NaCl$$

On chauffe ce mélange, et, la réaction accomplie, on sépare le chlorure de sodium ; ensuite on transforme le méthylglycolate de sodium en méthylglycolate de zinc par addition de sulfate de zinc, et l'on évapore le tout à siccité au bain-marie. On reprend alors le résidu par l'alcool, qui laisse le sulfate de soude et dissout le méthylglycolate de zinc. Ce dernier est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la solution d'acide méthylglycolique, séparée du sulfure de zinc, est soumise à la distillation fractionnée. (Heintz.)

Propriétés. — Il bout à 198° ; sa densité est de 1,180. Il est visqueux, hygrométrique et miscible à l'eau en toutes proportions.

Il forme des sels biens définis dont la formule générale est $C^4HM(C^2H^4O^2)O^4$. Ils sont déliquescents, très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool concentré. (Heintz.)

Éthers. — Les éthers de l'acide méthylglycolique se préparent en faisant tomber goutte à goutte l'éther monochloracétique de l'alcool que l'on veut éthérifier dans une solution refroidie de méthylate de sodium dissous dans

l'alcool méthylique ; au bout de quelques heures on sépare le chlorure de sodium et l'on rectifie. Soit la préparation de l'éther éthylique de l'acide méthylglycolique, elle s'effectuera suivant l'équation :

$$C^4H^4(C^4H^5ClO^4) + C^2H^5NaO^2 = C^4H^4(C^4H^2[C^2H^4O^2]O^4) + NaCl.$$

C'est ainsi que l'on a préparé les éthers suivants :

Méthylglycolate de méthyle $C^2H^2(C^4H^2[C^2H^4O^2]O^4)$. On l'obtient au moyen du monochloracétate de méthyle et du méthylate de sodium dissous dans l'alcool méthylique. Il bout à 134°,5 (Schreiner), à 127° (Fölsing) ; sa densité à 0° est de 1,089.

Méthylglycolate d'éthyle $C^4H^4(C^4H^2[C^2H^4O^2]O^4)$. On l'obtient au moyen du monochloracétate d'éthyle. Il bout à 138° (Schreiner), à 131° (Fölsing) ; densité à 0° = 1,174.

Méthylglycolate de propyle. $C^6H^6(C^4H^2[C^2H^4O^2]O^4)$. On l'obtient comme les deux précédents à l'aide du monochloracétate de propyle. Il bout à 147° ; sa densité à 0° est de 1,055. (Schreiner).

ACIDE ÉTHYLGLYCOLIQUE $C^4H^2[C^4H^6O^2]O^4$.

Syn. : *Acide éthoxacétique.*

Préparation. — On l'obtient par un procédé analogue à celui qui sert à préparer l'acide méthylglycolique. On fait réagir l'acide chloracétique sur l'éthylate de sodium dissous dans l'alcool éthylique absolu. On filtre pour séparer le chlorure de sodium et l'on distille. Le liquide distillé est additionné d'un excès de sel de cuivre et le tout est évaporé à siccité au bain-marie. On reprend le résidu par l'alcool absolu qui dissout l'éthylglycolate de cuivre ; ce sel est alors décomposé par l'acide sulfhydrique, et la solution alcoolique, séparée du sulfure de cuivre, est soumise à la distillation fractionnée. (Heintz.)

On peut encore traiter l'hydrure d'éthylène tétrachloré par un excès d'alcoolate de sodium :

$$C^4H^2Cl^4 + 3\,C^4H^5NaO^2 = C^4HNa[C^4H^6O^2]O^4 + 2\,C^4H^4(HCl) + NaCl.$$

(Geuther et Brockhoff.)

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 206°-207°. Dès cette température il commence à se décomposer en acide glycolique et éthylglycolate d'éthyle :

$$2\,C^4H^2[C^4H^6O^2]O^4 = C^4H^4O^6 + C^4H^4(C^4H^2[C^4H^6O^2]O^4) ;$$

chauffé plus haut la décomposition est plus complète, il y a formation de trioxyméthylène.

Il forme des sels ayant pour formule générale $C^4HM[C^4H^6O^2]O^4$, qui sont plus

solubles dans l'eau que dans l'alcool, et qui sont la plupart bien cristallisés. (Heintz.)

Éthers. — Ses éthers se préparent : 1° en chauffant pendant plusieurs jours au bain-marie, en tubes scellés, de l'éthylglycolate de sodium avec un iodure alcoolique dissous dans l'alcool correspondant; après avoir enlevé l'iode, s'il s'en est formé, par agitation avec le mercure, on épuise le résidu par l'éther et l'on soumet à la distillation fractionnée la solution débarrassée d'éther. (Heintz —Siemens); 2° en traitant à froid l'éther monochloracétique de l'alcool à éthérifier par l'éthylate de sodium dissous dans l'alcool absolu. (Schreiner.) On a ainsi préparé les éthers suivants :

Éthylglycolate de méthyle $C^2H^2(C^4H^2[C^4H^6O^2]O^4)$. Liquide incolore, bouillant à 142° (Schreiner), à 148° (Fölsing). Densité à 0° = 1,014.

Éthylglycolate d'éthyle $C^4H^4(C^4H^2[C^4H^6O^2]O^4)$. Liquide incolore, bouillant à 158°,4 (Schreiner.), à 152° (Fölsing). Densité à 0° = 0,9996.

Éthylglycolate de propyle $C^6H^6(C^4H^2[C^4H^6O^2]O^4)$. Liquide incolore, bouillant à 166°. Densité à 0° = 0,994. (Schreiner.)

Éthylglycolate d'amyle $C^{10}H^{10}(C^4H^2[C^4H^6O^2]O^4)$. Liquide limpide, bouillant à 180°-190°. (Siemens.)

ACIDE PROPYLGLYCOLIQUE $C^4H^2[C^6H^8O^2]O^4$.

On ne connaît que ses éthers préparés au moyen de la méthode générale de Schreiner, c'est-à-dire en faisant réagir un éther monochloracétique sur le propylate de sodium dissous dans l'alcool propylique. (Schreiner.)

Propylglycolate de méthyle $C^2H^2(C^4H^2[C^6H^8O^2]O^4)$. Liquide bouillant à 178°,5. Densité à 0° = 0,985.

Propylglycolate d'éthyle $C^4H^4(C^4H^2[C^6H^8O^2]O^4)$. Liquide bouillant à 184°,5. Densité à 0° = 0,976.

Propylglycolate de propyle $C^6H^6(C^4H^2[C^6H^8O^2]O^4)$. Liquide bouillant à 192°. Densité à 0° = 0,977. (Schreiner.)

ACIDE AMYLGLYCOLIQUE $C^4H^2[C^{10}H^{12}O^2]O^4$.

Préparation. — On fait dissoudre 98 grammes de sodium dans l'alcool amylique, et l'on traite l'amylate de sodium ainsi obtenu par 190 grammes d'acide chloracétique. On filtre pour séparer le chlorure de sodium, on chasse la majeure partie de l'alcool amylique par distillation, et l'on agite le liquide restant avec un excès d'acide chlorhydrique étendu d'eau pour décomposer

l'amylglycolate de sodium. On sépare l'acide amylglycolique qui vient surnager la solution aqueuse de chlorure de sodium, et on le rectifie. (Heintz—Siemens.)

Propriétés. — C'est un liquide huileux, bouillant à 255°. Densité = 1,005. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Ses sels, à part ceux de cuivre, de sodium et de potassium, sont amorphes et peu stables; on les prépare par double décomposition; ils sont plus solubles dans l'eau que dans l'alcool.

AMYLGLYCOLATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^4H^2[C^{10}H^{12}O^2]O^4)$.

On le prépare en chauffant pendant deux jours, au bain-marie. en vase clos, l'amylglycolate de sodium avec l'iodure d'éthyle dissous dans l'alcool absolu; on sépare l'iodure alcalin formé, on enlève l'iode par agitation avec du mercure, et on distille. La partie distillée à 200°-210° est agitée avec du carbonate de soude, puis rectifiée.

C'est un liquide incolore, mobile, bouillant à 212°, la potasse le décompose en alcool ordinaire et amylglycolate alcalin. (Heintz.)

NITROGLYCOLATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^4H^2[AzO^5.HO]O^4)$.

On le prépare comme le nitrolactate d'éthyle, en dissolvant l'éther éthylglycolique dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique.

C'est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant à 180°-182°; sa densité à 15° est de 1,211. Sa vapeur surchauffée détone violemment. (Henry.)

ACÉTYLGLYCOLATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^4H^2[C^4H^4O^4]O^4)$.

On le prépare en chauffant à 170° l'éther chloracétique avec de l'acétate de sodium fondu (Heintz), ou l'éther bromacétique avec l'acétate de potassium dissous dans l'alcool. (Gal.)

Il prend naissance, comme ses homologues, en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^3ClO^4)}_{\text{Ether éthyl chloracétique.}} + \underbrace{C^4H^3NaO^4}_{\text{Acétate de sodium.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^2[C^4H^4O^4]O^4}_{\text{Acétylglycolate d'éthyle.}} + \underbrace{NaCl.}_{\text{Chlorure de sodium.}}$$

L'acétylglycolate d'éthyle est un liquide bouillant à 179°, sa densité à 17° est de 1,099 ; il est peu soluble dans l'eau. L'eau de chaux le transforme à froid en alcool et acétylglycolate de chaux $C^4HCa[C^4H^4O^4]O^4$, petits prismes insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau. Bouilli avec une solution alcaline, la décomposition est plus profonde et il se forme un acétate et un glycolate alcalins (Heintz.) Traité par l'ammoniaque aqueuse, il donne de la glycolamide et de l'acétate d'éthyle; par l'ammoniaque alcoolique, de la glycolamide, de l'acétamide, du glycolate et de l'acétate d'ammoniaque. (Heintz.) Distillé avec de la potasse solide, il fournit de l'éther acétique et du glycolate de potassium. L'acide bromhydrique le transforme en bromure d'éthyle, acide acétique et acide bromacétique. (Gal.)

PROPIONYLGLYCOLATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^4H^2[C^6H^6O^4]O^4)$.

On l'obtient comme le précédent, en chauffant l'éther chloracétique avec le propionate de sodium à la température à 175°.

Il bout à 200°-201°. Densité à 22° = 1,0052. (Senff.)

BUTYRYLGLYCOLATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^4H^2[C^8H^8O^4]O^4)$.

On le prépare en chauffant à 100° l'éther éthylmonobromacétique avec du butyrale de potassium dissous dans l'alcool.

C'est un liquide insoluble dans l'eau, et bouillant à 205°-207°. Distillé avec de la potasse caustique, il donne du butyrate d'éthyle et du glycolate de potassium. (Gal.)

On obtient de même l'*isobutyrylglycolate d'éthyle*. C'est un liquide bouillant à 197°-198° ; sa densité à 22°,5 est égal à 1,024. (Senff.)

BENZOILGLYCOLATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^4H^2[C^{14}H^6O^4]O^4)$.

On chauffe l'éther monochloracétique avec du benzoate de sodium sec, à la température de 180°-190°, dans un appareil à reflux. On soumet le produit à la distillation fractionnée à 286°-288°.

C'est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, bouillant à 286°-288° ; sa densité à 20° est de 1,151. La potasse alcoolique le dédouble en alcool, acide benzoïque et acide glycolique. (Andrieff.)

Les acides nitroglycolique, acétylglycolique, butyrylglycolique, benzoïlglycolique, ne peuvent être isolés de leurs éthers éthyliques, et ne sont pas connus à l'état de liberté.

§ II

ÉTHERS DE L'ACIDE LACTIQUE

On ne connait, jusqu'à présent, que les éthers de l'acide lactique ordinaire ou de fermentation (*α-oxypropionique* ou *éthylidénolactique inactif*).

Les éthers de cet acide ont été, de la part de Kolbe, et principalement de Wurtz, l'objet de travaux importants. Ils donnèrent lieu, entre ces deux savants, à une discussion mémorable, à la suite de laquelle les notions de basicité et d'atomicité, jusque-là confondues, furent nettement séparées, et la superposition dans un même corps de deux fonctions différentes fut appuyée sur des exemples frappants, en même temps que démontrée par des preuves palpables.

ÉTHER MÉTHYLLACTIQUE $C^2H^2(C^6H^6O^6)$.

On l'obtient par les mêmes procédés que l'éther éthylique.

Il bout à 144°,8. Sa densité est de 1,118 à 0° et de 1,089 à 19°. (Schreiner.)

ÉTHER ÉTHYLLACTIQUE $C^4H^4(C^6H^6O^6)$.

Préparation. — 1. On distille du lactate de calcium avec une fois et demie son poids d'éthylsulfate de potassium. On recueille les parties qui distillent entre 150° et 180° et on les sature par du chlorure de calcium ; ce mélange, étant refroidi, se prend en une masse de cristaux qui sont formés par une combinaison d'éther éthyllactique et de chlorure de calcium et qui ont pour formule : $4[C^4H^4(C^6H^6O^6)].2CaCl$. Ceux-ci, distillés, fournissent l'éther éthyllactique presque pur, qu'il ne reste plus qu'à rectifier. (Strecker.)

2. On chauffe à 170°, en tubes scellés, de l'acide lactique sirupeux avec de l'alcool absolu. On soumet le produit à la distillation fractionnée, en recueillant ce qui passe à 150°-160°, et en rectifiant une deuxième fois à 155°. (Wurtz et Friedel.)

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 154°,5-155°. Sa densité est de 1,054 à 0° et de 1,030 à 19°. Il est miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool. Il forme avec le chlorure de calcium une combinaison cristallisée $4[C^4H^4(C^6H^6O^6)]+2CaCl$ dont on a déjà parlé plus haut. L'eau et surtout les alcalis le décomposent rapidement, même à froid.

ÉTHER ISOPROPYLLACTIQUE $C^6H^6(C^6H^6O^6)$.

On le prépare en chauffant l'acide avec l'alcool.

Il bout à 166°-168°. (Silva.)

ACIDE MÉTHYLLACTIQUE $C^6H^4[C^2H^4O^2]O^4$.

On ne le connaît qu'à l'état de sel ou d'éther. Deux de ces corps, le méthyllactate de sodium et le méthyllactate de méthyle, prennent simultanément naissance lorsqu'on chauffe l'iodure de méthyle à 110°-120° avec le lactate disodique, lequel est à la fois un sel et un alcoolate :

$$\underbrace{2C^6H^4Na^2O^6}_{\text{Lactate disodique.}} + \underbrace{3C^2H^3I}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{C^6H^3Na[C^2H^4O^2]O^4}_{\text{Méthyllactate de sodium.}} + \underbrace{C^2H^2(C^6H^4[C^2H^4O^2]O^4)}_{\text{Méthyllactate de méthyle.}} + \underbrace{3NaI.}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

Ses sels sont amorphes et mal définis ; son éther méthylique est peu connu (Wislicenus.)

Son éther éthylique $C^4H^4(C^6H^4[C^2H^4O^2]O^4)$, préparé en faisant réagir l'α-bromopropionate d'éthyle sur le méthylate de sodium, est un liquide bouillant à 135°,5, et dont la densité est égale à 0,990 à 0°, et à 0,976 à 18°. (Schreiner.)

ACIDE ÉTHYLLACTIQUE $C^6H^4[C^4H^6O^2]O^4$.

Préparation. — On l'obtient à l'état de liberté en faisant réagir l'éthylate de sodium sur le formène triiodé ; il se forme en même temps de l'iodure de méthylène et de l'acide acrylique. (Boutlerow).

Propriétés. — C'est un liquide incolore, bouillant à 195°-198°, mais avec décomposition partielle. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; ces solutions, saturées de chlorure de calcium ou de sulfate de sodium, l'abandonnent sous forme d'une couche huileuse.

Les alcalis ne le saponifient point, ce qui le distingue de son isomère l'éther éthyllactique. Chauffé à 100° avec l'acide iodhydrique concentré, il se dédouble en iodure d'éthyle et en acide lactique, accompagné d'acide propionique provenant de la réduction de l'acide lactique lui-même. (Boutlerow.)

On obtient son sel de potasse en faisant bouillir, dans un appareil à reflux, l'éther lactique avec une solution concentrée de potasse. (Wurtz.)

Son sel de chaux $C^6H^5Ca[C^4H^6O^2]O^4+H^2O^2$, préparé directement, cristallise en mamelons d'une grande blancheur; son sel d'argent $C^6H^5Ag[C^4H^6O^2]O^4$, préparé par double décomposition, cristallise en fines aiguilles soyeuses; le sel de chaux perd son eau de cristallisation à 100°, il est soluble dans l'eau froide; le sel d'argent n'est soluble que dans l'eau chaude. (Boutlerow.)

ÉTHYLLACTATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^6H^4[C^4H^6O^2]O^4$.

L'éther éthylique de l'acide éthyllactique se prépare : 1° en dissolvant une molécule de sodium dans une molécule d'éther éthyllactique, et en traitant ce mélange par l'iodure d'éthyle dissous dans l'alcool (Wurtz et Friedel); 2° en faisant réagir à 100° l'alcoolate de sodium sur l'α-chloropropionate d'éthyle, distillant, et rectifiant le produit distillé. (Wurtz.)

C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 155°; sa densité est de 0,949 à 0° et de 0,932 à 19°. Chauffé avec la potasse, il se dédouble en alcool et en acide éthyllactique. Traité par l'ammoniaque, il donne au bout de 24 heures le lactaméthane ou amide de l'acide éthyllactique. Il se combine directement au lactide pour former le trilactate diéthylique. (Wurtz.)

ACIDE NITROLACTIQUE $C^6H^4(AzO^5.HO)O^4$.

Préparation. — On le prépare en dissolvant l'acide lactique dans un mélange à poids égaux d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Pour le séparer, on introduit dans la solution du sulfate de sodium cristallisé de façon à faire une bouillie épaisse : la moitié environ de l'acide nitrolactique se sépare sous forme d'une couche huileuse surnageante, le reste est extrait au moyen de l'éther. L'acide brut est agité avec de l'eau pour enlever l'excès des acides azotique et sulfurique; on le sépare de cette solution en saturant celle-ci par du sulfate de sodium, puis on le dessèche dans le vide sec.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, visqueux, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau; sa densité à +12°,8 est de 1,55. (L. Henry.)

NITROLACTATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^6H^4[AzO^5.HO]O^4)$.

On l'obtient en introduisant petit à petit l'éther lactique dans un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'acide azotique; on agite en refroidissant par

de l'eau glacée; le nitrolactate d'éthyle se sépare. On le lave avec une solution de carbonate de sodium; on le dessèche sur du chlorure de calcium.

C'est un liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 15° est de 1,153; il bout à 178°, mais en se décomposant partiellement. (Henry.)

ACIDE ACÉTYLLACTIQUE $C^6H^4[C^4H^4O^4]O^4$.

On l'obtient en chauffant à 150°, pendant deux ou trois heures, l'acétyllactate d'éthyle avec de l'eau dans des tubes scellés.

C'est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau. Il se décompose à la distillation; cependant il est entraîné par la vapeur d'eau sans décomposition sensible. L'ébullition prolongée avec l'eau le dédouble complètement en acide acétique et en acide lactique. Ses sels sont très instables et mal définis. (Wislicenus.)

ACÉTYLLACTATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^6H^4[C^4H^4O^4]O^4)$.

On le prépare en chauffant l'éther éthyllactique avec le chlorure d'acétyle.

C'est un liquide incolore, mobile, bouillant à 177° sous la pression de 733 millimètres; sa densité à 17° est de 1,046. L'eau et l'alcool le décomposent lentement, à la température ordinaire, en alcool et en acide acétyllactique, mais la décomposition est rapide si l'on porte la température à 120°-150°. (Wislicenus.)

BUTYROLACTATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^6H^4[C^8H^8O^4]O^4)$.

On chauffe pendant plusieurs jours à 100°, en vase clos, l'α-chloropropionate d'éthyle[1] avec son poids de butyrate de potassium dissous dans l'alcool absolu.

C'est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Sa densité à 0° est de 1,028. Il bout à 208°. (Wurtz).

ACIDE BENZOILLACTIQUE $C^6H^4[C^{14}H^6O^4]O^4$.

On le prépare en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur l'acide lactique.

Il cristallise en aiguilles incolores, grasses au toucher, fusibles à 102°, peu solubles dans l'eau, même chaude, solubles dans l'alcool et dans l'éther: une ébullition prolongée avec l'eau le décompose en acide benzoïque et acide lactique. (Wislicenus.)

Le sel d'argent $C^6H^5Ag[C^{14}H^6O^4]O^4$, le sel de sodium $C^6H^5Na[C^{14}H^6O^4]O^4$, se déposent de leur solution dans l'eau bouillante en fines aiguilles; celui de baryum $C^6H^5Ba[C^{14}H^6O^4]O^4 + 6H^2O^2$ s'en dépose en tables hexagonales qui perdent leur eau de cristallisation à 100°. (Socoloff et Stricker.)

BENZOILLACTATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^6H^4[C^{14}H^6O^4]O^4)$.

Préparation. — 1. On mélange 1 molécule de chlorure de benzoïle avec un peu plus de 1 molécule d'éther éthyllactique, et l'on chauffe à 100°. On sépare le benzoïllactate d'éthyle par des distillations fractionnées.

1. Éther chlorolactique de Wurtz.

2. On chauffe le benzoïllactate d'argent avec l'iodure d'éthyle.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Il bout à 288°. (Wislicenus.)

ÉTHYLSUCCINOLACTATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^6H^4[C^4H^4(C^8H^6O^8)]O^4)$.

Syn. : *Lactosuccinate diéthylique.*

On chauffe pendant plusieurs jours à 100°, en tubes scellés, de l'éther chlorolactique avec une solution alcoolique d'éthylsuccinate de potassium.

C'est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, bouillant à 280°; sa densité à 0° est de 1,119. Chauffé avec de l'eau de baryte, il se décompose en alcool, acide succinique et acide lactique. (Wurtz et Friedel.)

SUCCINOLACTATE D'ÉTHYLE $(C^4H^4)^2([C^6H^4]^2[C^8H^6O^8][O^4]^2)$.

Syn. : *Succinodilactate diéthylique.*

Il a été préparé par Wislicenus en chauffant le bichlorure de succinyle avec l'éther lactique à 100°, et par Wurtz et Friedel en chauffant l'éther chlorolactique avec le succinate de potassium.

C'est un liquide visqueux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout d'après Wislicenus à 300°-304°, d'après Würtz et Friedel à 250°-270°. L'identité de ces deux corps, obtenus par des méthodes différentes, n'est pas démontrée.

Le lactide appelé quelquefois éther lactyllactique, et engendré par déshydratation de l'acide lactique, n'est pas un éther mixte, c'est un anhydride; son histoire chimique sera faite à la suite de celle de l'acide lactique.

L'acide lactique fournit des dérivés de substitution halogénés dont on connaît un certain nombre d'éthers qui sont :

L'**éther méthylchlorolactique** $C^2H^2(C^6H^5ClO^6)$: liquide bouillant à 185°-187°. (Frank.)

L'**éther éthylchlorolactique**[1] $C^4H^4(C^6H^5ClO^6)$: cristaux fusibles à 37° et volatils à 205°. (Frank.)

L'**éther éthyldichlorolactique** $C^4H^4(C^6H^4Cl^2O^6)$: liquide bouillant à 219°-222°. (Grimaux et Adam.)

L'**éther éthyltrichlorolactique** $C^4H^4(C^6H^3Cl^3O^6)$: cristaux tabulaires, fusibles à 66°-67° et volatils à 235°-237°; chauffés avec la soude ou la baryte, ils donnent naissance aux acides tartronique et dichloracétique ; mis en solution alcoolique

1. Le corps appelé primitivement éther chlorolactique, que Wurtz avait obtenu par l'action du chlorure de lactyle sur l'alcool, est identique, ainsi que l'a fait voir Ulrich, avec l'éther chloropropionique.

et réduits par l'hydrogène (Zn + HCl), ils fournissent de l'acide dichlorolactique et de l'éther chloroacrylique. (Pinner et Bischoff.)

L'**éther éthyltribromolactique** $C^4H^4(C^6H^3Br^3O^6)$: prismes fusibles à 44°-46°. (Wallach.)

Tous ces éthers se préparent en éthérifiant la solution alcoolique de l'acide correspondant, par un courant de gaz acide chlorhydrique.

COMPOSÉS POLYLACTIQUES

DILACTATE MONOÉTHYLIQUE $C^6H^4(C^6H^4[C^4H^6O^2]O^4)O^4$.

On l'obtient en faisant réagir, à 100°, en vase clos, pendant plusieurs jours, l'éther chlorolactique sur le lactate de potassium dissous dans l'alcool. Le produit brut est traité par l'eau; l'huile qui se sépare est déshydratée sur du chlorure de calcium et rectifiée à 230°-238°.

C'est un liquide oléagineux, bouillant vers 235°; l'eau le saponifie assez rapidement surtout à 100°; sa densité à 0° est de 1,134. (Wurtz et Friedel.)

DILACTATE DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2(C^6H^4[C^6H^6O^6]O^4)$.

On le prépare en chauffant à 110°-120°, pendant vingt-quatre heures, l'éther chlorolactique avec l'éthyllactate de potassium. Le produit huileux qui se sépare par affusion d'eau est séché dans le vide sec, chauffé à 110° pour chasser l'excès d'acide chlorolactique, et enfin distillé dans le vide.

C'est un liquide huileux, incolore, bouillant à 190° dans le vide. La potasse alcoolique le dédouble en lactate et éthyllactate alcalins. (Von der Brüggen.)

TRILACTATE DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^6H^4(C^6H^4[C^6H^6O^6]O^4)O^4$.

On chauffe à 140°, en vase clos, pendant plusieurs jours, le lactide avec l'éther diétyllactique; les deux substances se combinent directement suivant l'équation :

$$\underbrace{2\,C^6H^4O^4}_{\text{Lactide.}} + \underbrace{C^4H^4(C^6H^4[C^4H^6O^2]O^4)}_{\text{Ethyllactate d'éthyle.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2C^6H^4(C^6H^4[C^6H^6O^6]O^4)O^4.}_{\text{Trilactate diéthylique.}}$$

On soumet le produit de la réaction à la distillation fractionnée.

C'est un liquide visqueux, bouillant vers 270°; la potasse le dédouble en alcool et en acide lactique. (Wurtz et Friedel.)

§ III

ÉTHERS DES ACIDES OXYBUTYRIQUES

I. ÉTHERS DE L'ACIDE OXYBUTYRIQUE NORMAL.

ETHER ÉTHYLOXYBUTYRIQUE $C^4H^4(C^8H^8O^6)$.

Il bout à 167°; sa densité est de 1,004 à 0°, et de 0,995 à 10°. (Schreiner.)

ACIDE MÉTHYLOXYBUTYRIQUE $C^8H^6[C^2H^4O^2]O^4$.

Préparation. — On fait bouillir pendant 8 à 10 heures, dans un appareil à reflux, volumes égaux de méthyloxybutyrate d'éthyle, de lessive de potasse et d'alcool ordinaire; on évapore l'alcool; on neutralise par l'acide sulfurique étendu, et on transforme le méthyloxybutyrate de potassium en méthyloxybutyrate de zinc par addition d'un excès de sulfate de zinc. On évapore le tout au bain-marie et on reprend le résidu par l'alcool absolu bouillant, qui ne dissout que le méthyloxybutyrate de zinc; celui-ci est alors décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré, et la solution alcoolique, séparée du sulfure de zinc, est évaporée à siccité. On reprend ce nouveau résidu par l'éther qui, par évaporation, abandonne l'acide méthyloxybutyrique.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. En le saturant par une solution de baryte et en évaporant ensuite, on obtient un sel de baryum, lequel, par double décomposition, sert à obtenir les autres sels; ceux-ci, comme celui de baryum, sont incristallisables, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, et ont pour formule générale $C^8H^5M[C^2H^4O^2]O^4$. (Duvillier.)

MÉTHYLOXYBUTYRATE DE MÉTHYLE $C^2H^2(C^8H^6[C^2H^4O^2]O^4)$.

Préparation. — On projette peu à peu 100 grammes de sodium dans 1 litre d'alcool méthylique absolu; après dissolution et refroidissement, on y verse lentement 750 grammes de monobutyrate de méthyle. On maintient l'ébullition pendant 6 à 8 heures dans un appareil à reflux, puis on distille l'alcool méthylique et on rectifie le résidu, après l'avoir lavé avec une solution d'un carbonate alcalin et l'avoir desséché sur du carbonate de potasse fondu.

Propriétés. — C'est un liquide mobile, incolore, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle; il bout à 150°-155°. Chauffé en vase clos, pendant quelques jours, avec 5 fois son volume d'alcool absolu saturé de gaz ammoniac, il fournit de la méthyloxybutyramide fusible à 77°-78°. (Duvillier.)

MÉTHYLOXYBUTYRATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^8H^6[C^2H^4O^2]O^4)$.

On le prépare en chauffant pendant plusieurs jours, à 100°, en vase clos, 8 parties de méthyloxybutyrate de sodium avec 7 parties d'iodure d'éthyle dissous dans l'alcool ordinaire. On chasse l'alcool par distillation, on précipite le résidu par affusion d'eau, et, après avoir séché sur du carbonate de potasse l'huile qui se sépare, on la rectifie.

C'est un liquide mobile, incolore, insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle. Il bout à 159°-161°. Densité à 0° = 0,948, à 24° = 0,922. (Duvillier.)

ACIDE ÉTHYLOXYBUTYRIQUE $C^8H^6[C^4H^6O^2]O^4$.

On le prépare en saponifiant l'éthyloxybutyrate d'éthyle. On opère exactement comme pour l'acide méthyloxybutyrique.

C'est un liquide huileux, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il forme des sels que l'on prépare comme ceux de l'acide méthyloxybutyrique et qui ont pour formule $C^8H^5M[C^4H^6O^2]O^4$; ils sont déliquescents et amorphes, à part les sels d'argent et de baryum qui sont en cristaux microscopiques. (Duvillier.)

ÉTHYLOXYBUTYRATE DE MÉTHYLE $C^2H^2(C^8H^6[C^4H^6O^2]O^4)$.

Préparation. — On chauffe à 100°, en vase clos, pendant 10 jours, une solution concentrée d'éthyloxybutyrate de sodium dans l'alcool méthylique absolu, renfermant 9 parties de ce sel avec 7 parties d'iodure de méthyle. On chasse l'alcool méthylique par distillation au bain-marie; on traite le résidu par l'eau, qui dissout l'iodure de sodium formé; l'éthyloxybutyrate de méthyle qui se sépare est séché sur du carbonate de potasse, puis dans le vide sec, et enfin rectifié.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau. Il bout à 156°-158°. (Duvillier.)

ÉTHYLOXYBUTYRATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^8H^6[C^4H^6O^2]O^4)$.

On le prépare comme le précédent à l'aide de l'éthyloxybutyrate de sodium et de l'iodure d'éthyle dissous dans l'alcool absolu.

Il bout à 168°-174°. Il est plus léger que l'eau.

Chauffé avec 5 fois son volume d'ammoniaque alcoolique à 100°, pendant 3 jours, en vase clos, il fournit de l'éthyloxybutyramide fusible à 68°-69°. (Schreiner — Duvillier.)

ACÉTYLOXYBUTYRATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^8H^6[C^4H^4O^4]O^4)$.

On l'obtient en chauffant l'éther éthylbromobutyrique avec l'acétate de potassium sec.

Il bout à 198°. (Gal.)

BUTYRYLOXYBUTYRATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^8H^6[C^8H^8O^4]O^4)$.

On le prépare en chauffant l'éther éthylbromobutyrique avec le butyrate de potassium sec. (Gal.)

Les éthers des autres acides oxybutyriques ne sont pas connus.

Il bout à 215°.

II. ÉTHERS DE L'ACIDE OXYISOBUTYRIQUE.

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^8H^8O^6)$.

On l'obtient en chauffant à 130° l'iodure d'éthyle avec l'oxybutyrate de potassium. (Fittig.)

Il bout à 150°. L'eau le décompose assez rapidement en acide et alcool. Traité par le trichlorure de phosphore, il donne de l'éther éthylméthacrylique. (Franckland et Duppa.)

ACIDE ÉTHYLOXYISOBUTYRIQUE $C^8H^6[C^4H^6O^2]O^4$.

On le prépare en traitant l'acide bromoisobutyrique par la potasse alcoolique.

Il bout à 180° sous la pression de 741^{mm} ; sa densité est de 1,021 à 0° et de 1,01 à 16°. L'eau chaude le saponifie très rapidement. Il forme des sels cristallisés en aiguilles prismatiques, solubles dans l'alcool et dans l'eau :

$$C^8H^5Ba[C^4H^6O^2]O^4 + HO \quad — \quad C^8H^5Zn[C^4H^6O^2]O^4 \quad — \quad C^8H^5Pb[C^4H^6O^2]O^4 + HO$$
$$— \quad C^8H^5Ag[C^4H^6O^2]O^4.$$

(Hell et Waldbauer.)

§ IV

ÉTHERS DES ACIDES OXYVALÉRIQUES

Ces éthers ont été peu étudiés ; on ne connaît que les éthers éthyliques proprement dits $C^4H^4(C^{10}H^{10}O^6)$, qui ont été préparés par double décomposition à l'aide de l'iodure d'éthyle et du sel d'argent correspondant.

1. **L'éther de l'acide α-oxyvalérique** bout à 190°. (Menozzi.)

2. **L'éther de l'acide-α-méthyle-α-oxybutyrique** ou **méthéthoxalique** bout à 165°,5. Densité à 13° = 0,976. (Franckland et Duppa.)

Traité par le trichlorure de phosphore, il donne l'éther éthylique de l'acide méthylcrotonique.

3. L'**éther de l'acide α-oxyisovalérique** bout à 175°; il est plus léger que l'eau. (Schmidt et Sachtleben.)

4. L'**éther de l'acide β-oxyisovalérique** bout à 180°. (Semlianizin et Saytzeff). Traité par le trichlorure de phosphore, il fournit l'éther éthylique de l'acide diméthacrylique.

§ V

ÉTHERS DES ACIDES OXYCAPROIQUES

I. ÉTHERS DE L'ACIDE DIÉTHOXALIQUE

ETHER METHYLIQUE $C^2H^2(C^{12}H^{12}O^6)$.

On le prépare comme l'éther suivant, en faisant réagir sur l'éther méthyloxalique l'iodure d'éthyle et le zinc, ou le zinc-éthyle.

Il bout à 165°; sa densité à 16°,5 est de 0,986. (Franckland et Duppa.)

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{12}H^{12}O^6.)$

Préparation. — On ajoute à de l'éther éthyloxalique soigneusement refroidi un peu plus de son poids de zinc-éthyle, par petites portions; on chauffe ensuite très légèrement pour terminer la réaction. On ajoute au produit un égal volume d'eau et on distille d'abord au bain-marie pour chasser l'alcool, puis au bain de sable; les portions recueillies dans cette dernière opération sont séchées sur du chlorure de calcium et rectifiées.

Propriétés. — Cet éther bout à 174°-176°; sa densité à 18° est de 0,916; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en chlorure d'éthyle et acide diéthoxalique. Il fournit avec le trichlorure de phosphore ou l'anhydride phosphorique de l'acide éthylcrotonique; avec le pentachlorure de phosphore, de l'éther diéthylacétique chloré $C^4H^4(C^4HCl[C^4H^5]^2O^4$. Traité par le zinc-éthyle, il donne une masse amorphe qui paraît être de l'éthyle-diéthoxalate de zinc $C^{12}H^9Zn[C^4H^6O^2]O^4$, c'est-à-dire un composé qui est un éther par la fonction alcoolique de l'acide diéthoxalique, et un sel par sa fonction acide; en effet, ce composé se dédouble sous l'influence de l'eau en hydrate de zinc, hydrure d'éthyle et acide diéthoxalique. (Franckland et Duppa.)

ÉTHER ISOAMYLIQUE $C^{10}H^{10}(C^{12}H^{12}O^{6})$.

On l'obtient, comme le précédent, à l'aide de l'éther amyloxalique, en employant au lieu de zinc-éthyle un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc granulé, et en faisant digérer pendant quelque temps le mélange à la température de 50° à 60°.

Il bout à 225°. Densité à 13° = 0,932. (Franckland et Duppa.)

§ VI

ÉTHERS DES ACIDES AMYLHYDROXALIQUE, ÉTHYLAMYLOXALIQUE ET DIISOAMYLOXALIQUE

Préparation. — On fait digérer à la température de 70° un mélange de quantités équivalentes d'iodure d'amyle et d'oxalate d'éthyle additionné d'un excès de zinc granulé; il se dégage beaucoup d'amylène et d'hydrure d'amyle. On chauffe alors au bain de sable : on distille d'abord l'alcool amylique, puis on fractionne les produits moins volatils, en recueillant séparément ce qui passe à 200°-205°, 222°-226°, 260°-265°. On sépare ainsi trois corps :

1. **L'éther éthylique de l'acide isoamylhydroxalique** $C^{4}H^{4}(C^{14}H^{14}O^{6})$, qui bout à 205°.

2. **L'éther éthylique de l'acide éthylisoamyloxalique** $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{18}O^{6})$; il bout à 224°-225°; sa densité à 13° est de 0,94.

3. **L'éther éthylique de l'acide diisoamyloxalique** $C^{4}H^{4}(C^{24}H^{24}O^{6})$, bouillant à 262°, et possédant à 13° une densité égale à 0,913.
(Franckland et Duppa.)

§ VII

ÉTHERS DE L'ACIDE LÉVULIQUE

(ou β-*acétylpropionique*.)

Cet acide prend naissance lorsqu'on opère dans certaines conditions le dédoublement du sucre de canne et la saccharification de certaines matières cellulosiques; il paraît identique avec l'acide β-acétylpropionique dont il a été question à propos du dérivé de l'éther acétylacétique. Ses éthers sont peu importants.

L'éther méthylique $C^2H^2(C^{10}H^8O^6)$, préparé au moyen du sel d'argent et de l'iodure de méthyle, est un liquide incolore, bouillant à 191°-192°; sa densité à 0° est de 1,0684, et à 20° de 1,0519. (Tollens.)

L'éther éthylique $C^4H^4(C^{10}H^8O^6)$ est préparé en éthérifiant par l'acide chlorhydrique la solution alcoolique d'acide lévulique. Il bout à 250°; sa densité à 0° est de 1,0325 et à 20° de 1,0156.

Traité à froid par le chlore ou le brome, il fournit un dérivé chloré $C^4H^4(C^{10}H^7ClO^6)$ ou bromé $C^4H^4(C^{10}H^7BrO^6)$. Le premier bout à 225°-230°; il est insoluble dans l'eau; sa densité à 21° est de 1,196. Le second bout à 240° en décomposant presque entièrement; son existence est douteuse.

(Conrad et Gutzeit.)

L'éther propylique $C^6H^6(C^{10}H^8O^6)$, préparé au moyen de l'iodure de propyle et du lévulate d'argent, bout à 215°-216°. Densité à 0° = 1,01; à 20° = 0,9957. (Tollens.)

L'indice de réfraction de ces éthers (pour la raie D, à la température de 15°) est égal à 1,424 pour l'éther méthylique; à 1,4234 pour l'éther éthylique; à 1,427 pour l'éther propylique.

(Tollens, Grote, Kehrer.)

§ VIII

ÉTHERS DE L'ACIDE PYROMUCIQUE

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{10}H^4O^6)$.

Préparation. — On distille ensemble : 10 parties d'acide pyromucique, 20 parties d'alcool et 5 parties d'acide chlorhydrique concentré; on cohobe 5 à 6 fois; à la dernière cohobation on pousse la distillation jusqu'à ce que le produit commence à se colorer. On verse alors de l'eau sur le résidu et on distille : à l'aide de la vapeur d'eau, l'éther pyromucique est entraîné sous forme d'une huile qui se sépare, et qui au bout de quelque temps se concrète complètement; ces cristaux sont essorés et séchés. (Malaguti.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes droits à base rhomboïdale, gras au toucher, fusibles à + 54° et distillant à 208°-210°; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Cet éther fixe directement le chlore et le brome et donne :

1° Un dérivé tétrachloré $C^4H^4(C^{10}H^4Cl^4O^6)$, liquide huileux plus lourd que l'eau. (Malaguti.)

2° Un dérivé tétrabromé $C^4H^4(C^{10}H^4Br^4O^6)$ dont les cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, sont fusibles à 159°-160°, mais avec décomposition partielle. (Tœnnies.)

§ IX

L'éther éthylpyrotritartrique $C^4H^4(C^{14}H^8O^6)$ est un liquide plus dense que l'eau, bouillant à 208°-209°. On l'obtient en chauffant le sel d'argent avec l'iodure d'éthyle.

§ X

L'éther éthyldiallylacétique $C^4H^4(C^{20}H^{14}O^6)$ est obtenu par la réaction de l'alcoolate de sodium sur un mélange d'éther allylacétylacétique et de bromure d'allyle. C'est un liquide bouillant à 239°-241°; sa densité à 25° est de 0,948. (Hofmann.)

§ XI

ÉTHERS DE L'ACIDE SANTONEUX

ÉTHER MÉTHYLIQUE $C^2H^2(C^{30}H^{20}O^6)$.

Corps fusible à 82°. On l'obtient par éthérification de l'acide sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{30}H^{20}O^6)$.

Cristaux blancs, fusibles à 116°-117°. Traité par le sodium, il se transforme en éthylsantonite de sodium ($C^{30}H^{17}Na[C^4H^6O^2]O^4$), poudre blanche que l'eau dédouble en soude et acide éthylsantoneux: cette réaction tend à faire considérer l'acide santoneux comme monobasique et monoalcoolique.

ACIDE ÉTHYLSANTONEUX $C^{30}H^{18}(C^4H^6O^2)O^4$.

On le prépare en saponifiant par la potasse alcoolique l'éthylsantonite d'éthyle.

Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 115°,5-116°. Son sel de sodium prend naissance, comme on l'a vu plus haut, lorsqu'on dissout du sodium dans une solution éthérée d'éther éthylsantoneux.

ÉTHYLSANTONITE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^{30}H^{18}[C^4H^6O^2]O^4)$.

Il prend naissance lorsqu'on chauffe l'éthylsantonite de sodium avec l'iodure d'éthyle.

Longues aiguilles fusibles à 31°-32°.

BENZOILSANTONITE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^{30}H^{18}[C^{14}H^6O^4]O^4)$.

On traite l'éther éthylsantoneux par le chlorure de benzoïle. Il forme des cristaux blancs fusibles à 78°.

Tous ces dérivés sont dextrogyres.
(Cannizzaro et Carnelutti.)

ÉTHERS DE L'ACIDE ISOSANTONEUX

Ses éthers se préparent comme les éthers de son isomère, l'acide santoneux.

L'**éther éthylique** est un corps blanc, cristallin, fusible à 125°.

L'**acide éthylisosantoneux** se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fusibles à 143°; son sel de sodium prend naissance dans les mêmes conditions que celui de l'acide santoneux.

L'**éthylisosantonite d'éthyle** est en aiguilles blanches fusibles à 54°.

Le **benzoïlisosantonite d'éthyle** cristallise en aiguilles fusibles à 90°-91°.

Tous ces dérivés de l'acide isosantoneux sont dépourvus de pouvoir rotatoire. (Cannizzaro et Carnelutti.)

IIe SECTION

ÉTHERS DES ACIDES TRIATOMIQUES, MONOBASIQUES ET DIALCOOLIQUES

§ I

ÉTHERS DE L'ACIDE GLYOXYLIQUE[1]

L'acide diéthylglyoxylique $C^4[C^4H^6O^2]^2O^4$ est trop instable pour qu'on puisse étudier ses propriétés. Ses sels sont amorphes et peu stables eux-mêmes.

1. La plupart des chimistes admettent avec Debus que l'acide glyoxylique est un acide-aldéhyde à fonction mixte, possédant la formule $C^4H^2O^6$. Cependant Perkin, Pinner et Klein, Schreider, s'appuyant sur la composition de certains glyoxylates et de l'acide diéthylglyoxylique, lui assignent la formule $C^4H^4O^8 = C^4(H^2O^2)^2O^4$, et en font un acide triatomique, monobasique et dialcoolique. C'est seulement afin de pouvoir décrire ces dérivés, et non pour nous ranger à une opinion fort controversée, que nous avons mis à cette place, plutôt qu'à côté des éthers des acides-aldéhydes, les éthers de l'acide glyoxylique. (Voir *Éthers des acides-aldéhydes.*)

L'éther éthylique de l'acide diéthylglyoxylique $C^4H^4(C^4[C^4H^6O^2]^2O^4)$ s'obtient soit en chauffant pendant 6 à 8 heures le sel de sodium avec l'iodure d'éthyle à la température de 100°-130°, soit en chauffant l'acide glyoxylique à 120° avec l'alcool absolu. Le produit de la première réaction étant toujours souillé d'iode est repris par l'éther; l'éther est évaporé et le résidu mis en digestion avec du zinc pour enlever l'iode libre, puis distillé; enfin on dessèche sur du chlorure de calcium et on rectifie. Cet éther bout à 199°,2 (corr.); sa densité à 18° est de 0,994.

Pour préparer le sel de sodium $C^{12}H^{11}NaO^8$, on dissout 10 p. de sodium dans 90 p. d'alcool absolu; on ajoute peu à peu à cette solution 18 p. d'acide dichloracétique, et on chauffe pendant une heure au bain-marie. On chasse l'alcool par distillation, on acidule par l'acide chlorhydrique le résidu dissous dans l'eau, on filtre, on neutralise la liqueur filtrée par de la soude, on évapore à siccité et on reprend le résidu par l'alcool absolu bouillant, qui ne dissout que le diéthylglyoxylate de sodium.

Les autres sels se préparent à l'aide de sel de sodium par double décomposition.

(Schreiber — Perkin — Pinner et Klein.)

§ II

ÉTHERS DE L'ACIDE GLYCÉRIQUE

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^6H^6O^8)$.

On le prépare en chauffant à 170°-190° un mélange d'acide et d'alcool; on l'isole ensuite par des rectifications successives.

C'est un liquide épais, bouillant à 230°-240°; sa densité à 0° est égale à 1,193. Il est soluble dans l'eau, qui le décompose à la longue. Traité par le perchlorure de phosphore il donne de l'acide chloropropionique.

(Henry.)

§ III

ÉTHERS DE L'ACIDE SANTONIQUE

Ces éthers se préparent en éthérifiant la solution alcoolique d'acide santonique par un courant d'acide chlorhydrique, ou en chauffant le santonate d'argent avec l'iodure alcoolique correspondant; on les purifie par les méthodes habituelles.

ÉTHER MÉTHYLIQUE $C^2H^2(C^{30}H^{20}O^8)$.

Aiguilles brillantes fusibles à 86°. Densité à 26°,5 = 1,166. (Cannizzaro.) Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -52{,}33$. (Carnelutti et Nasini.)

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{30}H^{20}O^8)$.

Prismes orthorhombiques fusibles à 88°-89° (à 94°-95° d'après Strüver). Densité à 26°,5 = 1,148. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -45°,35$. (C. et N.)

ÉTHER PROPYLIQUE (NORMAL) $C^6H^6(C^{30}H^{20}O^8)$.

Liquide sirupeux, incristallisable, distillable sans décomposition dans le vide vers 220°. Pouvoir rotatoire : $\alpha^D = -59°,34$. Densité = 1,1185. (C. et N.)

ÉTHER ISOBUTYLIQUE $C^8H^8(C^{30}H^{20}O^8)$.

Aiguilles fusibles à 67°. Densité = 1.1181. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -41°,63$. (C. et N.)

ÉTHER ALLYLIQUE $C^6H^4(C^{30}H^{20}O^8)$.

Lamelles incolores, fusibles à 54°-55°. Densité = 1.143. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -39°,54$. (C. et N.)

ÉTHER BENZYLIQUE $C^{14}H^6(C^{30}H^{20}O^8)$.

Cristaux, fusibles à 84°.3. (Carnelutti et Nasini.—Sestini.)

ACIDE ACÉTYLSANTONIQUE $C^{30}H^{18}[C^4H^4O^4]O^6$.

On le prépare en chauffant l'acide santonique avec le chlorure d'acétyle.

Masse cristalline fusible à 140°. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans le chloroforme. Chauffé à 180°-200°, il se dédouble en santonine et en acide acétique. (Sestini.)

ÉTHERS DES ACIDES SANTONIQUES ISOMÉRIQUES

I. L'**éther méthylmétasantonique** cristallise en prismes monocliniques fusibles à 101°,5-102°,5.

II. L'**éther méthylparasantonique** est en prismes rhombiques fusibles à 183°-184°. Densité = 1,177. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -15°,21$. (C. et N.)

L'**éther éthylparasantonique** cristallise comme le précédent; il est légèrement soluble dans l'eau chaude. Point de fusion : 172°; densité = 1,155; pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -99°,98$. (C. et N.)

L'**éther propylparasantonique** cristallise en prismes fusibles à 113°; densité = 1,1448; pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -91°,27$. (C. et N.)

III. L'**éther diéthylphotosantonique** se prépare en chauffant le sel d'argent avec l'iodure d'éthyle ; il cristallise en grandes lames fusibles à 67°-68°.

Son identité avec le corps décrit autrefois sous le nom de photosantonine ne paraît pas être démontrée. (Carnelutti et Nasini. — Sestini et Danesi. — Cannizzaro et Valente.)

IIIe SECTION

ÉTHERS DES ACIDES TRIATOMIQUES, BIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

§ I

ÉTHERS DE L'ACIDE MALIQUE

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2(C^8H^6O^{10})$.

Syn. : *Malate de méthyle.*

Il prend naissance en même temps que l'acide méthylmalique; on l'en sépare comme on le verra plus bas.

C'est un liquide sirupeux, miscible à l'eau. Il ne peut distiller sous la pression ordinaire sans décomposition (Demondésir); sous la pression de 10^{mm}, il distille à 122° (Anschütz).

ACIDE MÉTHYLMALIQUE $C^8H^4(C^2H^4O^2)O^8$.

On fait passer dans une solution alcoolique d'acide malique un courant d'acide chlorhydrique, on chauffe pour achever la réaction et on sature par un carbonate alcalin. On chasse la majeure partie de l'alcool méthylique par distillation et on reprend le résidu par l'éther; celui-ci dissout l'éther méthylmalique et l'abandonne par évaporation

La portion non dissoute par l'éther renferme un mélange de malate et de méthylmalate alcalin. On la traite par une solution de chlorure de calcium, on évapore à siccité et on reprend le mélange des sels de chaux par l'alcool. L'alcool ne dissout que le méthylmalate de chaux. (Demondésir.)

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^8H^6O^{10}$.

Syn. : *Malate d'éthyle.*

On le prépare : 1° en même temps que l'acide éthylmalique par le procédé qui sert à préparer les dérivés méthyliques correspondants (Demondésir); 2° en chauffant à 100° un mélange d'iodure d'éthyle et de malate d'argent arrosé d'éther anhydre. (Henry.)

Il bout à 128° sous la pression de 10mm. (Anschütz.)

ACIDE ÉTHYLMALIQUE $C^8H^4(C^4H^6O^2)O^8$.

On le prépare comme le dérivé méthylique correspondant. (Demondésir.)

ÉTHER DIPROPYLIQUE $(C^6H^6)^2C^8H^6O^{10}$.

Il bout à 151° sous la pression de 10mm. (Anschütz.)
On l'obtient comme les précédents.

ACIDE AMYLMALIQUE $C^8H^4(C^{10}H^{12}O^2)O^8$.

On fait digérer pendant un certain temps de l'alcool amylique avec de l'acide malique. Il se forme par refroidissement une masse cristalline qui offre la composition de l'acide amylmalique. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Il forme des sels dont deux seulement, celui d'ammoniaque $C^8H^3[AzH^4](C^{10}H^{12}O^2)O^8$, et celui de chaux $C^8H^3Ca(C^{10}H^{12}O^2)O^8 + HO$ sont cristallisés. (Breunlin.)

ÉTHER DIÉTHYLNITROMALIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^4[AzO^5.HO]O^8)$.

On le prépare en dissolvant l'éther diéthylmalique dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés ; on le précipite de cette solution par affusion d'eau.

C'est une huile visqueuse, insoluble dans l'eau ; sa densité à 16° est égale à 1,202. (Henry.)

ÉTHER DIMÉTHYLACÉTYLMALIQUE $(C^2H^2)^2(C^8H^4[C^4H^4O^4]O^8)$.

On le prépare comme le suivant.
Il bout à 137° sous la pression de 10mm ; sous la pression ordinaire il bout en se décomposant. (Anschütz.)

ÉTHER DIÉTHYLACÉTYLMALIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^4[C^4H^4O^4]O^8)$.

Syn. : *Acétylomalate d'éthyle.*

On l'obtient en mélangeant l'éther diéthylmalique avec un excès de chlorure d'acétyle. Lorsque la réaction est apaisée, on chauffe à 100°. On dissout le tout dans l'alcool, et on précipite l'éther diéthylacétomalique par affusion d'eau.

C'est un liquide insoluble dans l'eau, plus dense qu'elle ; il bout à 265°,7 (corr.) sous la pression de 729mm. (Wislicenus.)

ÉTHER DIPROPYLACÉTYLMALIQUE $(C^6H^6)^2C^8H^4[C^4H^4O^4]O^5)$.

On l'obtient comme le précédent.
Il bout à 157° sous la pression de 12mm. (Anschütz.)

§ II

ÉTHERS DE L'ACIDE CAMPHORONIQUE

En éthérifiant par l'acide chlorhydrique gazeux une solution alcoolique d'acide camphoronique, et en précipitant par l'eau l'éther formé, on obtient un liquide huileux bouillant à 302°. Celui-ci au bout de quelque temps, laisse déposer des cristaux qui sont fusibles à 67° et qui possèdent une composition identique.

D'après Kachler, ce seraient deux modifications isomériques de l'éther monéthylcamphoronique $C^4H^4(C^{18}H^{12}O^{10})$. D'après Hjelt, le liquide bouillant à 302° serait l'éther diéthylcamphoronique $(C^4H^4)^2C^{18}H^{12}O^{10}$, qui, en distillant à cette température, se décomposerait en deux modifications isomériques d'éther monoéthylcamphoronique : l'une liquide, l'autre solide. Enfin, d'après Kissiling, l'éther diéthylique s'obtiendrait en chauffant l'éther monoéthylique de Kachler avec de l'alcool employé en quantité équivalente. Ce sujet mérite de nouvelles recherches[1].

§ III

ÉTHERS DE L'ACIDE COMÉNIQUE

ÉTHER MONOÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{12}H^4O^{10})$.

Syn. : *Coménate d'éthyle.*

On délaye dans l'alcool absolu de l'acide coménique finement pulvérisé et on fait passer dans le mélange un courant de gaz chlorhydrique sec ; l'acide se dissout peu peu et la liqueur s'éclaircit. On évapore alors au-dessous de 100° et l'éther se dépose sous forme de petits cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. (How.)

Il cristallise en longues aiguilles prismatiques à 6 pans ; il fond à 126°-127° (Reibstein), à 135° (How) en se sublimant lentement à cette température. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool chauds, insoluble dans ces liquides froids. L'eau bouillante le décompose assez rapidement ; les bases agissent de même, de sorte qu'on ne connaît pas ses sels, à part celui d'ammoniaque $C^4H^4(C^{12}H^3[AzH^4]O^{10})$

1. Depuis l'époque à laquelle nous écrivions ces lignes, Bredt a repris cette étude. Il a assigné à l'acide camphoronique la formule $C^{18}H^{14}O^{12}$ et a préparé :

1° L'*éther triéthylcamphoronique* $(C^4H^4)^3C^{18}H^{14}O^{12}$: liquide bouillant à 301°, obtenu en chauffant à 100° l'iodure d'éthyle avec le camphoronate d'argent $C^{18}H^{11}Ag^3O^{12}$;

2° L'*éther diéthylcamphoronique* $(C^4H^4)^2C^{18}H^{14}O^{12}$: liquide que l'on obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide camphoronique ; il ne possède pas de propriétés bien certaines. (Bredt.)

que l'on prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une solution alcoolique d'éther éthylcoménique. (How.)

ACIDE ÉTHYLCOMÉNIQUE $C^{12}H^{2}[C^{4}H^{6}O^{2}]O^{8}$.

On l'obtient en chauffant l'acide éthylméconique ; celui-ci se décompose en acide carbonique et en acide éthylcoménique.

Il constitue de longues aiguilles fines, fusibles à 239°-240°, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Il forme des sels bien cristallisés. Chauffé à 120° avec l'acide chlorhydrique concentré, il se décompose avec formation de chlorure d'éthyle et d'acide coménique. (Mennel.)

ÉTHER ÉTHYLACÉTYLCOMÉNIQUE $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{2}[C^{4}H^{4}O^{4}]O^{8})$.

On le prépare en chauffant l'éther précédent avec de l'anhydride acétique à 150°, en tubes scellés.

Il forme de longues aiguilles fusibles à 104°, que l'eau décompose en acide acétique et éther éthylcoménique. (Reibstein.)

ÉTHER ÉTHYLNITROCOMÉNIQUE $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{2}[AzO^{5}.HO]O^{8})$.

On dissout peu à peu une partie d'éther éthylcoménique dans une partie et demie d'acide azotique ($D = 1{,}5$) ; il se forme une bouillie cristalline que l'on essore et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On peut aussi l'obtenir en faisant réagir l'acide nitreux sur l'éther éthylcoménique mis en suspension dans l'éther.

Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 147°. (Reibstein.)

L'**éther éthylbromocoménique** $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{3}BrO^{10})$ cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 140°-141°. On l'obtient en chauffant le sel d'argent avec l'iodure d'éthyle, ou bien en réduisant par une solution aqueuse d'acide sulfureux l'éther éthyldibromocoménique. (Mennel.)

L'**éther éthyldibromocoménique** $C^{4}H^{4}(C^{12}H^{2}Br^{2}O^{10})$ se prépare en traitant à froid l'éther éthylcoménique par la quantité théorique de brome. Il cristallise en petites aiguilles jaunâtres. (Mennel.)

Pour les dérivés de l'acide coménamique, voir *Encyclopédie chimique*, Amides et Corps amidés, *Coménaméthane*.... etc.

IVe SECTION

ÉTHERS DES ACIDES TÉTRATOMIQUES, BIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES

§ I

ÉTHERS DE L'ACIDE MÉSOXALIQUE

L'éther éthylique $(C^4H^4)^2(C^6H^4O^{12})$, préparé à l'aide du sel d'argent et de l'iodure d'éthyle, est un liquide huileux dont les caractères ne sont pas connus avec certitude.

L'éther diéthyldiacétylmésoxalique $(C^4H^4)^2(C^6[C^4H^4O^4]^2O^8)$ se prépare en chauffant au réfrigérant ascendant 2 molécules de chlorure acétique avec 1 molécule d'éther éthylmésoxalique.

Il cristallise en longues aiguilles incolores fusibles à 145° en se décomposant partiellement. Traité par la potasse alcoolique ou par une solution alcaline aqueuse faible, il se dédouble en alcool et en acide diacétylmésoxalique à l'état de sel alcalin. Celui-ci étant transformé en sel de plomb, et le sel de plomb, à son tour, étant traité par l'hydrogène sulfuré, on obtient :

L'acide diacétylmésoxalique $C^6(C^4H^4O^4)^2O^8$, qui se dépose par l'évaporation de sa solution sous forme de cristaux fusibles à 130°.

§ II

ÉTHERS DES ACIDES TARTRIQUES

ÉTHERS DE L'ACIDE TARTRIQUE DROIT

(Acide tartrique ordinaire)

ÉTHER DIMÉTHYLTARTRIQUE $(C^2H^2)^2C^8H^6O^{12}$.

On le prépare en chauffant quantités équivalentes d'iodure de méthyle et de tartrate neutre d'argent. On épuise par l'éther, qu'on évapore ensuite, et on rectifie le résidu.

C'est un liquide sirupeux, qui se prend en cristaux au bout d'un certain

temps. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, la benzine; sa densité à l'état liquide est de 1,34 à 15°. Il fond à 48° et bout à 280° sous la pression de 760mm et à 158°,5 sous celle de 12mm. Pouvoir rotatoire: $\alpha_D = +1,85$ à l'état liquide $= 2,142$ à 20° et 5,996 à 100°.
(Auschütz et Pictet.)

ACIDE MÉTHYLTARTRIQUE $C^8H^4(C^2H^4O^2)O^{10}$.

Lorsqu'on fait bouillir au réfrigérant ascendant parties égales d'acide tartrique et d'alcool méthylique et qu'on chasse ensuite l'alcool par distillation, on obtient un produit qui est un mélange d'acide tartrique, d'acide méthyltartrique et d'éthers méthyltartriques; la séparation de ces corps est fort difficile. Aussi l'existence de l'acide méthyltartrique n'est-elle démontrée que par l'analyse de deux de ses sels cristallisés: celui de potassium $C^8H^3K(C^2H^4O^2)O^{10}$, et celui de baryum $C^8H^3Ba(C^2H^4O^2)O^{10}$. Le second s'obtient en saturant par le carbonate de baryte le résidu dont nous avons parlé et reprenant ensuite par l'eau, qui dissout le méthyltartrate de baryte et laisse le tartrate. Le premier s'obtient par double décomposition au moyen du sel de baryte et du sulfate de potasse.

L'acide méthyltartrique n'a pas été isolé avec certitude. (Guérin-Varry. — Dumas et Péligot.)

ÉTHER DIÉTHYLTARTRIQUE $(C^4H^4)^2C^8H^6O^{12}$.

Préparation. — 1. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution alcoolique saturée d'acide tartrique. La saturation effectuée, on neutralise par le carbonate de soude sec et on épuise la masse par de l'éther anhydre qui laisse le tartrate et l'éthyltartrate de sodium et ne dissout que l'éther éthyltartrique. On évapore l'éther; le résidu est débarrassé de l'alcool et de l'eau qu'il peut retenir par une exposition dans le vide sec, et des sels entraînés au moyen d'une nouvelle dissolution dans l'éther anhydre; le nouveau résidu est abandonné pendant quelque temps dans une étuve à 100°, puis dans le vide sec. (Demondésir.)

2. On chauffe l'iodure d'éthyle avec le tartrate neutre d'argent comme on l'a fait pour l'éther diméthyltartrique. (Auschütz et Pictet.)

Propriétés. — C'est un liquide sirupeux miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther, incolore. Il n'est pas distillable sans décomposition d'après Demondésir. Il distille à 280° sous la pression de 760mm, et à 162° sous celle de 19mm, d'après Anschütz et Pictet. Densité à 14° = 1,209. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = +7°,47$ (A. et P.). D'après Landolt, ce pouvoir rotatoire aurait pour valeur $\alpha_D = +8°,506$ et augmenterait avec la dilution dans les liquides inactifs; cette variation est représentée graphiquement par une ligne droite pour la dilution dans l'eau ou l'alcool éthylique, par une parabole du deuxième degré pour la dilution dans l'alcool méthylique. Voici les équations de ces courbes, q représentant la proportion en centièmes du liquide inactif.

Eau. . . . . $\alpha_D = 8°,090 + 0,20032\ q$.
Alcool éthylique. . $\alpha_D = 8°,409 + 0,018667\ q$.
Alcool méthylique : $\alpha_D = 8°,418 + 0,062466\ q + 0,00034786\ q^2$.
(Landolt).

Le tartrate neutre d'éthyle traité par l'ammoniaque aqueuse fournit du tartramate et du tartrate acide d'ammoniaque, et par l'ammoniaque alcoolique du tartramate d'éthyle ou tartraméthane; si la réaction est prolongée il se forme de la tartramide. (Schiff.)

ACIDE ÉTHYLTARTRIQUE. — $C^8H^4[C^4H^6O^2]O^{10}$.

Syn. : *Acide tartrovinique*.

Son existence a été soupçonnée par Morian et confirmée par Trommsdorf[1]. Il a été étudié par Guérin-Varry.

Préparation. — Il prend naissance, en même temps que l'éther éthyltartrique, comme on l'a vu plus haut à propos de cet éther, lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps parties égales d'acide tartrique et d'alcool, ou lorsqu'on éthérifie par un courant d'acide chlorhydrique une solution alcoolique saturée d'acide tartrique. Le produit brut de cette réaction est étendu d'eau et saturé par le carbonate de baryte. La liqueur filtrée renferme l'éthyltartrate de baryte; on l'évapore à basse température (40° à 50° au plus); on filtre de nouveau s'il s'était déposé du tartrate de baryte provenant d'une décomposition partielle de l'éthyltartrate; enfin on évapore dans le vide sec jusqu'à cristallisation. Les cristaux sont alors dissous dans l'eau et décomposés par une quantité calculée d'acide sulfurique; la solution filtrée est évaporée dans le vide sec. (Guérin-Varry.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes clinorhombiques allongés; il est très hygrométrique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther : ses cristaux fondent vers 90°; une ébullition prolongée avec l'eau le décompose complètement en acide tartrique et alcool.

Sels. — L'acide éthyltartrique est monobasique; il forme des sels dont les plus importants sont les suivants :

ÉTHYLTARTRATE DE POTASSIUM $C^8H^5K[C^4H^6O^2]O^{10}$. On le prépare par double décomposition entre le sel de baryum et le sulfate de potassium. Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits[2], clivables parallèlement à la face h. Il est fusible vers 205°, soluble dans son poids d'eau à la température de 23°, et en

1. Lettre de Trommsdorf à Vogel, *J. de Pharmacie*, t. I, p. 215. — *Journal de Pharmacie de Trommsdorff*, t. XXIV, p. 1.
2. Rapports des axes $a : b : c = 0,4174 : 1 : 0,2879$.

$n : M = 101°.5'$	$M : M_1 = 120°,8'$	$o : o = 153°,20'$
$h : n = 112°,39'$	$M : M = 59°,52'$	$o : M = 154°$
$n : n = 134°,41'$	$M : h = 119°,56'$	

La disparition de certaines faces peut, dans certains cas, faire croire à un prisme oblique. (De la Provostaye).

toutes proportions à celle de 100°; il est insoluble dans l'alcool concentré et dans l'éther (de la Provostaye). Pouvoir rotatoire ; $\alpha_D = +29°,91$. (Landolt.)

Éthyltartrate de sodium $C^8H^5Na[C^4H^6O^2]O^{10}$. On le prépare comme le précédent. Il cristallise en lames qui sont les unes rhomboïdales, les autres rectangulaires. (Guérin-Varry.)

Éthyltartrate de baryum $C^8H^5Ba[C^4H^6O^2]O^{10} + 2H^2O^2$. On a vu plus haut sa préparation. Il cristallise en prismes rhomboïdaux (Guérin).

Éthyltartrate de calcium $C^8H^5Ca[C^4H^6O^2]O^{10} + 5H^2O^2$. On le prépare comme celui de baryum; il cristallise en prismes rectangulaires (Guérin).

On prépare de même par double décomposition, comme le sel de potassium, les *éthyltartrates de cuivre, de zinc, de plomb et d'argent.* Ils cristallisent en prismes rectangulaires droits.

ÉTHER DIPROPYLTARTRIQUE (normal) $C^6H^6(C^8H^6O^{12})$.

On le prépare comme l'éther diméthylique au moyen du tartrate neutre d'argent et de l'iodure de propyle normal.

Liquide incolore, bouillant à 303° sous la pression ordinaire et à 181° sous celle de 23mm. Densité à 17° = 1,139. Pouvoir rotatoire : $\alpha_D = +12,09$ à 20° et + 17,11 à 100°. (Anschütz et Pictet.)

L'éther diisopropylique se prépare de même. C'est un liquide bouillant à 275°; sa densité à 20° est de 1,13; son pouvoir rotatoire est dextrogyre et égal à +14,88 à la température de 20° et à +18,82 à celle de 100°. (Pictet.)

ÉTHER DIISOBUTYLIQUE. $(C^8H^8)^2C^8H^6O^{12}$.

Cristaux fusibles à 68°, volatils à 323°-325° sous la pression ordinaire, et à 197° sous celle de 23mm. Il est dextrogyre; pouvoir rotatoire à 100° : $\alpha_D = +19,874$. (Pictet.)

ACIDE ISOAMYLTARTRIQUE $C^8H^4[C^{10}H^{12}O^2]O^{10}$.

Préparation. — On chauffe pendant plusieurs jours, dans un appareil à reflux, à sa température d'ébullition (130°), l'alcool isoamylique, avec le double de son poids d'acide tartrique. Lorsque tout l'acide est dissous, on laisse refroidir; le liquide se prend en une masse de cristaux qu'on égoutte et qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'éther ordinaire pour enlever l'excès d'alcool amylique et d'acide tartrique.

Propriétés. — Il est solide, d'apparence cristalline. Il est très soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther et dans l'eau. Bouilli avec l'eau il se dédouble complètement.

Il forme des sels dont un seul, celui d'argent, a été obtenu cristallisé. On les prépare comme ceux de l'acide éthyltartrique. (Balard — Breunlin.)

ACIDES GLYCÉRITARTRIQUES.

Les acides formés par la combinaison éthérée de l'acide tartrique et de la glycérine n'ont jamais été isolés. En chauffant à des températures variables le mélange de ces deux corps fait dans des proportions variables, on obtient des liquides qui, saturés par un carbonate, donnent des corps offrant la composition de différents glycéritartrates.

ACIDE GLYCÉRIMONOTARTRIQUE. $C^8H^4[C^6H^8O^6]O^{10}$.

On chauffe à 100°, pendant quarante heures, parties égales d'acide tartrique et de glycérine; on sature le liquide par un carbonate. On sépare le précipité de la liqueur qui renferme le glycéritartrate de chaux; celui-ci est précipité à son tour de la solution par affusion d'une assez grande quantité d'alcool fort; pour l'avoir tout à fait pur on le redissout dans l'eau et on le reprécipite de nouveau. Enfin on le sèche dans le vide. Cet acide est monobasique, ses sels sont tous solubles dans l'eau; ils ont pour formule générale $C^8H^3M[C^6H^8O^6]O^{10}$. (Berzelius — Desplats.)

ACIDE GLYCÉRIDITARTRIQUE. $(C^8H^4)^2[C^6H^8O^6](O^{10})^2$.

On chauffe à 100° pendant cinquante heures, en présence d'un peu d'eau, parties égales de glycérine et d'acide tartrique. Il est bibasique. On prépare ses sels comme ceux de l'acide glycéri-monotartrique : ils ont pour formule $(C^8H^3M)^2[C^6H^8O^6](O^{10})^2$.

ACIDE ÉPIGLYCÉRIDITARTRIQUE. $(C^8H^4)^2[C^6H^2.H^2O^2.H^2O^2.—.](O^{10})^2$.

On chauffe à 140°, pendant longtemps, parties égales d'acide tartrique et de glycérine. Ses sels ne renferment qu'un seul équivalent de métal.

ACIDE GLYCÉRITRITARTRIQUE.

En chauffant à 140° pendant trois heures une partie de glycérine avec vingt parties d'acide tartrique, saturant par le carbonate de chaux, filtrant et précipitant la solution aqueuse par l'alcool fort, on a obtenu un sel calcaire ayant pour formule brute $C^{30}H^{18}Ca^4O^{38}$, que l'on peut écrire ainsi : $(C^8H^3Ca)^3[C^6H^8O^6](O^{10})^3$. CaO.HO.. (Desplats)

Ces acides paraissent dérivés d'acides tartriques condensés.

COMBINAISONS DE L'ACIDE TARTRIQUE AVEC LES MATIÈRES SUCRÉES FONCTIONNANT COMME ALCOOLS POLYATOMIQUES.

On prépare toutes ces combinaisons de la façon suivante.

On mélange poids égaux d'acide tartrique et de la matière sucrée; on chauffe

à 110°-120°, pendant deux jours, dans un vase ouvert; on broie la masse refroidie avec de l'eau et du carbonate de chaux et on filtre. L'excès de carbonate de chaux ainsi que le tartrate de chaux restent sur le filtre, et la solution renferme, avec l'excès de matière sucrée, le sel calcaire du corps cherché; on additionne cette solution d'une grande quantité d'alcool afin de précipiter ce sel de chaux, la matière sucrée restant en dissolution dans l'alcool étendu d'eau. On sépare le sel calcaire, on le lave à l'alcool et on le dessèche soit dans le vide sec, soit à l'étuve; enfin on le traite par une quantité calculée d'acide oxalique dissous dans l'eau. On obtient alors une solution de la combinaison du sucre avec l'acide tartrique ; mais ces combinaisons n'ont jamais été isolées, pas plus que les acides glycéritartriques.

C'est ainsi que l'on a préparé les sels de chaux d'un certain nombre de corps à fonction mixte, à la fois alcools, acides et éthers, formés par l'union d'une ou plusieurs molécules d'acide tartrique avec les alcools tétra, penta, et hexatomiques. On peut les faire dériver aussi bien de la fonction acide que de la fonction alcoolique de l'acide tartrique.

Ces corps sont des substances amorphes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Acide érythriditartrique $[C^8H^2(C^8H^6O^{12})^2(H^2O^2)^2]$. Le sel de chaux desséché à 100° a pour composition $C^{24}H^{12}Ca^3O^{28}+3H^2O^2$. (1).

Acide quercitétratartrique $[C^{12}(C^8H^6O^{12})^4(H^2O^2)]$. Formule du sel calcaire desséché à 110° : $C^{44}H^{20}Ca^6O^{50}+2H^2O^2$. (1).

Acide pinitritartrique $C^{12}[(C^8H^6O^{12})^3(H^2O^2)^2]$. Composition brute du sel calcaire desséché à 100° : $C^{60}H^{50}Ca^6O^{70}$. (1).

Acide mannitritartrique $[C^{12}H^2[C^8H^6O^{12}]^3(H^2O^2)^3]$. Composition brute du sel calcaire : $C^{60}H^{60}Ca^6O^{70}+6H^2O^2$. (1).

Acide glucosoditartrique $[C^{12}H^2(H^2O^2)^2(—)(C^8H^6O^{12})^2O^2]$. Composition du sel de chaux : $[C^{12}H^2(H^2O^2)^2(—)(C^8H^5CaO^{12})^4O^2]$. (2).

Acide glucosotétratartrique $[C^{12}H^2(—)(C^8H^6O^{12})^4O^2]$. Composition du sel calcaire : $[C^{12}H^2(—)(C^8H^5CaO^{12})^4O^2]$. (2).

Acide lactotartrique. Deux combinaisons différentes ont été obtenues par l'union du sucre de lait avec l'acide tartrique, à la suite de préparations

1. Les formules développées représentent la combinaison décrite, en tenant compte des formules actuelles de constitution de ces matières sucrées, de leur valence comme alcools polyatomiques et de la valeur de leur équivalent chimique. Les formules brutes des sels calcaires sont celles qui ont été données par Berthelot à l'époque où l'on écrivait la mannite $C^6H^7O^6$, la mannitane $C^6H^6O^5$, la quercite $C^6H^6O^5$, etc.

2. Ces composés, d'après les chiffres de Berthelot, paraissent dériver de la glucosane $C^{10}H^{10}O^{10}$, premier anhydride du glucose, plutôt que du glucose lui-même $C^{12}H^{12}O^{12}$. Ces phénomènes de déshydratation sont très communs dans la formation des éthers des matières sucrées; on en a vu précédemment de nombreux exemples.

effectuées dans des circonstances un peu différentes ; il est probable que ces acides renfermaient non du sucre de lait, mais ses produits de dédoublement, glucose et galactose. L'un des sels de chaux correspondait à un glucose ditartrique, l'autre à un glucose tétratartrique (en tenant compte des formules actuellement admises du sucre de lait). (Berthelot.)

ACIDE DINITROTARTRIQUE $C^8H^2[AzO^5.HO]^2O^8$.

Préparation. — On dissout rapidement 1 p. d'acide tartrique finement pulvérisé dans 4 fois et demie son poids d'acide nitrique fumant, en agitant sans cesse ; on ajoute à la masse la moitié de son volume d'acide sulfurique ; la bouillie blanche qui se sépare est étendue sur des plaques poreuses et exposée dans le vide au-dessus d'un vase renfermant de la chaux vive. On obtient ainsi une matière légère que l'on purifie de la manière suivante : on la dissout rapidement dans l'eau tiède et, aussitôt la solution effectuée, on refroidit brusquement à 0° pour éviter la décomposition ; le liquide se prend en une masse de cristaux soyeux que l'on achève de purifier par une cristallisation dans l'éther. (Dessaignes.)

Propriétés. — C'est un corps très instable : exposé à l'air humide ou dissous dans l'eau, il se décompose assez rapidement, même à quelques degrés au-dessus de 0°, en bioxyde d'azote, anhydride carbonique, et en un résidu qui renferme de l'acide oxalique et de l'acide malonique ; chauffée seulement à 50°-60°, sa solution se décompose entièrement en acide oxalique.

Il forme des sels : le sel acide et le sel neutre d'ammoniaque ont seuls été obtenus cristallisés. Le sel ammoniacal neutre, traité par le sulfhydrate d'ammoniaque donne lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré et à un dépôt de soufre ; la solution filtrée contient du tartrate neutre d'ammoniaque. (Dessaignes.)

ÉTHER ÉTHYLOINITROTARTRIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^2[AzO^5.HO]^2O^8)$.

On l'obtient en dissolvant l'éther diéthyltartrique dans un mélange bien refroidi d'acide nitrique et d'acide sulfurique à parties égales ; on verse le tout dans une grande quantité d'eau. Le liquide huileux qui vient surnager est lavé avec une solution alcaline, puis avec de l'eau, et enfin desséché dans le vide sec. Il ne tarde pas à prendre en cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Il cristallise en prismes ou en aiguilles fusibles à 45°-46°. C'est un corps très instable. Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque ou les alcalis étendus, il se dédouble en alcool et en azotate et tartrate alcalins. (Henry.)

ACIDE ACÉTYLTARTRIQUE $C^8H^4[C^4H^4O^4]O^{10}$. On ne connaît que son éther diéthylique.

ÉTHER DIÉTHYLACÉTYLTARTRIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^4[C^4H^4O^4]O^{10})$.

On l'obtient en mélangeant molécules égales de chlorure d'acétyle et d'éther diéthyltartrique; la réaction terminée, il se sépare une huile qu'on recueille, qu'on lave à l'eau saturée de chlorure de sodium et que l'on redissout dans l'éther anhydre; on chasse ensuite l'éther par évaporation.

C'est un liquide huileux, plus dense que l'eau, qui le dissout légèrement. Il se décompose à la distillation. (Perkin.)

ACIDE DIACÉTYLTARTRIQUE $C^8H^2[C^4H^4O^4]^2O^8$.

On ne connaît que son anhydride, ses sels et ses éthers.

L'**Anhydride** $C^{16}H^8O^{14}$ se prépare en chauffant au bain-marie, pendant quelques heures, dans un appareil à reflux, l'acide tartrique avec trois fois son poids de chlorure d'acétyle; on distille l'excès de chlorure d'acétyle et l'acide acétique formé; on reprend le résidu par la benzine. On obtient par évaporation des cristaux prismatiques qui sont l'anhydride de l'acide diacétyltartrique (Pilz — Ballik). Ces cristaux fondent à 135° (Pilz), à 126°,5 (Perkin), à 125°-129° (Anschütz et Pictet). Ils sont solubles dans la benzine, mais surtout dans l'alcool et l'éther; ils ne distillent pas sans décomposition; leur solution dans la benzine est dextrogyre; leur solution dans l'eau ou dans l'alcool est lévogyre (Anschütz et Pictet).

Sels. — Lorsqu'on traite ce corps par l'eau, il s'y dissout lentement; cette solution, évaporée à siccité, laisse une substance transparente, d'aspect résineux, très déliquescente, et possédant la composition de l'acide diacétyltartrique (Perkin). Lorsqu'on le dissout dans les alcalis, on obtient des sels qui renferment deux équivalents de base et qui sont les sels de l'acide diacétyltartrique $C^8M^2[C^4H^4O^4]^2O^8$. Les sels neutres de potassium, de sodium, de baryum, d'argent, de cuivre, sont cristallisés en fines aiguilles très déliquescentes. Les solutions aqueuses de l'acide et de ses sels sont lévogyres (Perkin).

L'**éther diméthyldiacétyltartrique** $(C^2H^2)^2(C^8H^2[C^4H^4O^4]^2O^8)$ se prépare comme l'éther diéthylique. Il est lévogyre. Il fond à 103° (Pictet).

L'**éther diéthyldiacétyltartrique** $(C^4H^4)^2(C^8H^2[C^4H^4O^4]^2O^8)$ se prépare en mélangeant 1 molécule d'éther diéthyltartrique avec 2 molécules de chlorure d'acétyle; lorsque la réaction est terminée et le mélange refroidi, la masse se prend en cristaux aiguillés qu'on essore et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Il cristallise en prismes tricliniques fusibles à 65°,5 et volatils sans décomposition à 288°,5 (corr.) sous la pression de 788^{mm}. D'après Pictet, il fond à 66°,5 et bout à 291°-292°. Il est dextrogyre. Il est légèrement soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout bouillants. Une ébullition prolongée avec l'eau le saponifie complètement; la décomposition est assez rapide avec les alcalis. (Wislicenus.)

L'éther dipropyldiacétyltartrique $(C^6H^6)^2(C^8H^2[C^4H^4O^4]^2O^8)$ fond à 31° et distille à 313°; il est dextrogyre. (Pictet.)

L'éther diisobutyldiacétyltartrique $(C^8H^8)^2(C^8H^2[C^4H^4O^4]^2O^8)$ est un liquide bouillant à 322°-326°; il est dextrogyre. (Pictet.)

Ces deux éthers se préparent comme l'éther diéthylique.

ÉTHER DIÉTHYLSUCCINYLTARTRIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^2[C^8H^6O^2]O^8)$.

On le prépare comme les précédents. C'est un liquide huileux, épais, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se décompose par la distillation. (Perkin.)

ACIDE BENZOILTARTRIQUE $C^8H^4[C^{14}H^6O^4]O^{10}$.

On chauffe à 150°, en vase clos, équivalents égaux des deux acides. On traite le produit par l'eau bouillante; celle-ci, par refroidissement, abandonne l'acide benzoïque; l'eau mère est évaporée à siccité; l'acide benzoïltartrique est transformé en sel de soude; sa solution est décolorée par du noir animal, filtrée et évaporée.

On obtient ainsi des cristaux dont la solution aqueuse donne par l'azotate d'argent un précipité cristallin $C^8H^2Ag^2[C^{14}H^6O^4]O^{10}$ dont l'analyse a servi à fixer la formule de l'acide benzoïltartrique. (Dessaignes.)

ÉTHER MONOÉTHYLBENZOILTARTRIQUE $C^4H^4(C^8H^4[C^{14}H^6O^4]O^{10})$.

On le prépare en saponifiant l'éther diéthylique par une quantité de potasse égale à la moitié de celle qui serait nécessaire pour la saponification totale, et dissoute dans une grande quantité d'alcool. Après avoir chassé l'alcool par distillation, on sursature le résidu par l'acide chlorhydrique et l'on évapore dans le vide en présence de chaux vive.

Il cristallise en fines aiguilles, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. (Perkin.)

ÉTHER DIÉTHYLBENZOILTARTRIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^4[C^{14}H^6O^4]O^{10})$.

On chauffe à 100°, en vase scellé, pendant deux à trois heures, molécules égales de chlorure de benzoïle et d'éther diéthyltartrique; on neutralise le produit brut par une solution de carbonate de soude. Il se sépare une huile qui, lavée avec une solution alcaline et conservée sous une couche d'eau, finit par se prendre en cristaux.

Ce corps cristallise en petits prismes fusibles à 64°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Perkin.)

ÉMÉTIQUES. — Il existe toute une série de composés connus sous le nom d'émétiques, qui, pour un certain nombre de raisons, entre autres la dissimulation des propriétés ordinaires de l'acide tartrique et des métaux qui le composent, peuvent être considérés non pas comme des sels doubles, mais comme des sels alcalins d'éthers acides de l'acide tartrique. C'est ainsi que

l'émétique ordinaire $C^8H^4KSbO^{14}$, qui est le type de tous les autres, peut être considéré comme le sel de potassium d'un éther antimonyle-tartrique $C^8H^2(H^2O^2)(SbO^5,HO)O^8$; ce serait un corps à fonction mixte dans lequel une des atomicités basiques de l'acide tartrique serait satisfaite par la substitution de K à H, et une des atomicités alcooliques par celle de $SbO^5.HO$, jouant le rôle d'acide, à H^2O^2.

La formule de l'émétique peut en effet être développée ainsi :

$$C^8H^4KSbO^{14} = C^8HK(H^2O^2)(SbO^5,HO)O^8.$$

(Jungfleisch.)

Mais l'histoire chimique de ces corps est trop intimement liée à celle de l'acide tartrique pour en être distraite; aussi y renvoyons-nous le lecteur. (Voir *Encyclopédie chimique*, Acides organiques.)

ÉTHERS DE L'ACIDE TARTRIQUE GAUCHE

On a préparé, à l'aide de l'acide tartrique lévogyre, un *éther diméthylique* analogue à l'éther diméthylique de l'acide tartrique dextrogyre. Il possède les mêmes propriétés : comme lui, il fond à 48° et bout à 150° sous la pression de 11mm,5. (Auschütz.)

ÉTHERS DE L'ACIDE RACÉMIQUE OU PARATARTRIQUE

Les éthers de l'acide paratartrique se préparent exactement comme les éthers correspondants de l'acide tartrique droit.

ÉTHER DIMÉTHYLPARATARTRIQUE $(C^2H^2)^2C^8H^6O^{12}$.

Prismes clinorhombiques fusibles à 85°, distillant à 282°, sous la pression ordinaire; leur solution alcoolique ne possède pas de pouvoir rotatoire. (Anschütz et Pictet.)

ACIDE MÉTHYLPARATARTRIQUE $C^8H^4[C^2H^4O^2]O^{10}$.

Prismes droits rectangulaires, peu solubles dans l'eau froide ou bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le sel de baryum $C^8H^3Ba[C^2H^4O^2]O^{10} + 2H^2O^2$ cristallise en prismes droits à base rhombe; celui de potassium, $C^8H^3K[C^2H^4O^2]O^{10} + HO$, en prismes droits rectangulaires. (Guérin-Varry.)

ÉTHER DIÉTHYLPARATARTRIQUE $(C^4H^4)^2C^8H^6O^{12}$.

On le prépare comme l'éther diéthyltartrique, il possède les mêmes caractères (Demondésir). Il bout à 157°, sous la pression de 11mm,5 (Auschütz).

ACIDE ÉTHYLPARATARTRIQUE $C^8H^4[C^4H^6O^2]O^{10}$.

Prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ses solutions n'agissent pas sur la lumière polarisée. Le sel de baryum, $C^8H^5Ba[C^4H^6O^2]O^{10}+H^2O^2$, et celui de potassium $C^8H^5K[C^4H^6O^2]O^{10}+HO$, cristallisent en petits prismes droits à base carrée, insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, assez solubles dans l'eau chaude. (Guérin-Varry.)

ACIDE DINITROPARATARTRIQUE $C^8H^2[AzO^5,HO]^2O^8$.

Il cristallise en petits prismes d'aspect nacré. Il est très instable; ses solutions aqueuses n'agissent pas sur la lumière polarisée, elles se décomposent spontanément en donnant lieu aux mêmes produits que celles d'acide nitrotartrique. Les solutions alcooliques sont plus stables, elles peuvent servir à le faire recristalliser. Le sel ammoniacal de cet acide, traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, régénère l'acide racémique. (Dessaignes.)

ACIDE DIACÉTYLPARATARTRIQUE $C^8H^2[C^4H^4O^4]^2O^8$.

Comme cela a lieu pour l'acide tartrique, on obtient son anhydride $C^{16}H^8O^{14}$ en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acide paratartrique : c'est un corps cristallisé en prismes fusibles à 126° (Perkin), à 122°-123° (Auschütz et Pictet); il est, de même que ses solutions, inactif sur la lumière polarisée.

Traité par l'eau, il fournit l'acide diacétylparatartrique, de tous points semblable à l'acide diacétyltartrique. (Perkin.)

ÉTHER DIÉTHYLDIACÉTYLPARATARTRIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^2[C^4H^4O^4]^2O^8)$.

Cristaux fusibles à 50°,5, volatils vers 298°, mais avec décomposition partielle. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante; cette dernière l'abandonne par refroidissement, sous forme tantôt de petites aiguilles fasciculées, tantôt de prismes courts et brillants. (Perkin.)

ÉTHER DIÉTHYLBENZOILPARATARTRIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^4[C^{14}H^6O^4]O^{10}$.

Cristaux fusibles à 57°. (Perkin.)

Tous ces éthers, comme nous l'avons déjà dit, se préparent exactement comme les éthers correspondants de l'acide tartrique droit.

ÉTHERS DE L'ACIDE TARTRIQUE INACTIF

Comme éthers de l'acide tartrique inactif, on ne connaît jusqu'à présent que l'**éther diéthyldiacétyltartrique inactif**. On le prépare comme l'éther correspondant de l'acide tartrique droit, au moyen du chlorure d'acétyle et

de l'éther diéthyltartrique inactif, obtenu lui-même comme l'éther diéthyltartrique droit.

Il cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 48°, décomposables à la distillation. (Tanatar.)[1]

§ III

A la suite de l'acide tartrique on peut placer l'acide oxycoménique $C^{12}H^4O^{12}$, qui paraît être un acide alcool de même valence : $C^{12}H^4O^{12} = C^{12}(H^2O^2)^2(O^4)^2$. Ses éthers sont fort peu connus. On n'a préparé que les deux suivants :

L'**éther éthyloxycoménique** $C^4H^4(C^{12}H^4O^{12})$ que l'on obtient en éthérifiant par l'acide chlorhydrique la solution de cet acide dans l'alcool. Il cristallise en petits prismes fusibles à 204°, très soluble dans l'alcool chaud.

L'**éther éthyldiacétyloxycoménique** $C^4H^4(B^{12}[C^4H^4O^4]^2O^8)$ que l'on prépare en chauffant l'éther précédent à 150° avec de l'anhydride acétique. Il cristallise en aiguilles fusibles à 75°.

(Reibstein.)

Ve SECTION

ÉTHERS DES ACIDES TÉTRATOMIQUES, TRIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES

§ I

ÉTHERS DE L'ACIDE CITRIQUE

ACIDE MONOMETHYLCITRIQUE $C^2H^2(C^{12}H^8O^{14})$.

ACIDE DIMÉTHYLCITRIQUE $(C^2H^2)^2C^{12}H^8O^{14}$.

ÉTHER MÉTHYLCITRIQUE $(C^2H^2)^3C^{12}H^8O^{14}$.

La préparation de ces trois corps est calquée sur celle des éthers maliques;

1. Ex. : Beilstein : *Handbuch der Org. Chem.*, p. 681.

on l'effectue par le procédé de Demondésir; la distillation, primitivement employée par Saint-Evre, doit être rejetée.

On fait une solution saturée d'acide citrique dans l'alcool méthylique absolu; on y fait passer, jusqu'à saturation, un courant de gaz acide chlorhydrique; on fait bouillir quelque temps et on laisse refroidir. Les trois éthers prennent simultanément naissance. On évapore au bain-marie, de façon à expulser presque totalement l'acide chlorhydrique; le résidu est étendu d'éther et saturé à l'aide du carbonate de potasse.

L'éther triméthylcitrique se dissout seul; cette solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium fondu et distillée au bain-marie pour chasser l'éther. Il cristallise en prismes tricliniques, fusibles à 78°-79°; il bout sous la pression ordinaire à 283°-287°, mais avec décomposition partielle en eau et éther aconitique; sous la pression de 16mm il bout sans décomposition à 176°. Le perchlorure de phosphore donne avec lui, à froid, de l'éther triméthyltricarballylique chloré $(C^2H^2)^3C^{12}H^7ClO^{12}$. (Hunœus.)

La solution alcaline provenant du traitement précédent renferme les acides méthylcitrique et diméthylcitrique à l'état de sels de potassium. Elle est traitée par le chlorure de calcium, et le mélange de sels calcaires est repris d'abord par l'alcool qui dissout le sel de calcium de l'acide diméthylcitrique, puis par l'eau qui enlève le sel de calcium de l'acide méthylcitrique, le citrate neutre de calcium étant insoluble dans ces dissolvants. (Demondésir — Saint-Evre — Hunœus.)

Ces acides ne sont connus qu'à l'état de sels de calcium.

ÉTHER MÉTHYLACÉTYLCITRIQUE $(C^2H^2)^3(C^{12}H^6[C^4H^4O^4]O^{12})$.

On chauffe à 100° l'éther triméthylcitrique avec du chlorure d'acétyle. C'est un liquide bouillant à 280°-282°. (Hunœus.)

ACIDE MONOÉTHYLCITRIQUE $(C^4H^4)C^{12}H^8O^{14}$.

ACIDE DIÉTHYLCITRIQUE $(C^4H^4)^2C^{12}H^8O^{14}$.

Préparation. — Ces deux acides prennent simultanément naissance :

1° Lorsqu'on éthérifie par un courant d'acide chlorhydrique gazeux une solution d'acide citrique dans l'alcool éthylique; on les sépare d'abord de l'éther neutre, puis l'un de l'autre, par le procédé indiqué à propos des éthers méthyliques. (Demondésir.)

2° Lorsqu'on traite l'éther triéthylcitrique par l'amalgame de sodium en y ajoutant de l'eau petit à petit; car si l'eau était en excès, il ne se formerait que du citrate de sodium. La réaction terminée, on ajoute de l'éther, on décante le mercure, et on agite la solution trouble avec de l'eau qui s'empare des sels sodiques des acides citrique, monoéthylcitrique et diméthylcitrique, tandis que l'éther citrique non altéré reste en dissolution dans l'éther. Le liquide aqueux est évaporé au bain-marie et le résidu sec est repris par l'alcool fort, qui dissout le diéthylcitrate de sodium.

Le nouveau résidu dissous dans l'eau est traité par le nitrate de plomb, le citrate de plomb est insoluble, le monoéthylcitrate de plomb reste dissous, on l'obtient par évaporation de sa solution. (Claus et Rœnnefahrt.)

Propriétés. — L'acide monoéthylcitrique cristallise en aiguilles groupées en éventail, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les sels de sodium, d'argent, de baryum, sont bien cristallisés; ils sont solubles dans l'eau et décomposables lorsqu'on les chauffe au-dessus de 100°.

L'acide diéthylcitrique n'a pas été obtenu cristallisé, non plus que ses sels, qui sont très déliquescents. (Claus et Rœnnefart.)

ÉTHER TRIÉTHYLCITRIQUE $(C^4H^4)^3C^{12}H^8O^{14}$.

Préparation. — On le prépare comme l'éther méthylcitrique.

On le purifie en soumettant à la distillation fractionnée dans le vide l'éther éthylcitrique brut.

(Conen.)

Propriétés. — C'est un liquide de consistance huileuse, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité à 21° est de 1,142 ; il ne se solidifie pas, même à — 8°. Il bout à 285°. (Malaguti — Claus.)

D'après Conen et Auschütz il bout :

Sous la pression de	17^{mm} à	185°
—	35 —	212°—215°
—	100 —	250°—255°
—	200 —	253°—255°
—	300 —	261°—263°

ÉTHER TÉTRAÉTHYLCITRIQUE $(C^4H^4)^3(C^{12}H^6[C^4H^6O^2]O^{12})$.

Cet éther est formé aux dépens des deux fonctions de l'acide citrique.

Pour le préparer on ajoute par petites fractions 1 molécule de sodium à 2 molécules d'éther citrique dissous dans l'éther ordinaire ; on chasse l'éther par distillation et on chauffe le résidu avec de l'iodure d'éthyle, au bain-marie, pendant 3 ou 4 heures. On verse le tout dans l'eau, on sépare l'éther tétraéthylcitrique et on le purifie par distillation dans le vide.

C'est un liquide huileux, insoluble dans l'eau, bouillant à 237°-238° sous la pression de $145\text{-}150^{mm}$; sa densité à 20° est de 1,022. (Conen.)

L'**éther tripropylcitrique** $(C^6H^6)^3C^{12}H^8O^{14}$ se prépare comme l'éther triéthylique. Il bout à 198°, sous la pression de 13^{mm}, (Anschütz et Klingemann.)

L'**acide isoamylcitrique** $C^{10}H^{10}(C^{12}H^8O^{14})$ prend naissance lorsqu'on fait digérer pendant longtemps molécules égales d'acide citrique et d'alcool isoamylique à la température de 120°. Il ne possède pas de propriétés bien nettes;

ses sels sont bien définis, ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; ils cristallisent sans eau. (Breunlin.)

L'**acide acétylcitrique** $C^{12}H^{6}[C^{4}H^{4}O^{4}]O^{12}$ n'est pas connu à l'état de liberté; on ne connaît que ses éthers.

ÉTHER TRIMÉTHYLACÉTYLCITRIQUE $(C^{2}H^{2})^{3}(C^{12}H^{6}[C^{4}H^{4}]O^{12})$.

On le prépare comme l'éther triéthylacétylcitrique. C'est un liquide bouillant à 280°-282° sous la pression ordinaire, et à 171° sous la pression de 15mm. (Anschütz et Klingemann.)

ÉTHER TRIÉTHYLACÉTYLCITRIQUE $(C^{4}H^{4})^{3}(C^{12}H^{6}[C^{4}H^{4}O^{4}]O^{12})$.

On l'obtient en chauffant à 100° l'éther citrique avec le chlorure d'acétyle.

C'est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il commence à distiller à 288°, mais en se décomposant partiellement au bout d'un certain temps. (Wislicenus.) Il bout sans décomposition à 197° sous la pression de 15mm. (Anschütz et Klingemann.)

L'**éther tripropylcétylacitrique** $(C^{6}H^{6})^{3}(C^{12}H^{6}[C^{4}H^{4}O^{4}]O^{12})$ se prépare de même. Il bout à 205° sous la pression de 13mm. (A. et K.)

ACIDE NITROCITRIQUE $C^{12}H^{6}(AzO^{5},HO)O^{12}$.

Dans un mélange d'acide nitrique fumant (1 p.) et d'acide sulfurique concentré (2 p.), on introduit par fractions de l'acide citrique desséché; celui-ci se dissout, la température s'élève et, par refroidissement, une partie de l'acide nitrocitrique cristallise. Pour séparer ce qu'il en reste dans les eaux mères, on étend celles-ci d'eau et l'on sature l'acide sulfurique et l'acide azotique par le carbonate de baryte; on filtre et l'on achève la saturation par du carbonate de soude. Le sel de soude est alors transformé par l'acétate de plomb en sel de plomb, et celui-ci est décomposé par l'acide sulfhydrique. La solution filtrée abandonne par évaporation l'acide nitrocitrique.

C'est un corps cristallisé, soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther. (Champion et Pellet.)

Les éthers tétraéthylcitrique et triéthylacétylcitrique ont servi à fixer la fonction tribasique et monoalcoolique de cet acide.

On a décrit des combinaisons de l'acide citrique avec l'alcool amylique, la glycérine, le glucose, la mannitane, mais elles ne possèdent aucune constante physique certaine.

§ II

ÉTHERS DE L'ACIDE MÉCONIQUE

ÉTHER MONOÉTHYLIQUE $(C^4H^4)(C^{14}H^4O^{14})$.

On le prépare en dissolvant l'acide méconique desséché à 120° dans son poids d'alcool absolu, et en faisant passer dans cette solution chauffée au bain-marie un courant d'acide chlorhydrique sec, jusqu'à saturation. Il se dépose des cristaux qu'on lave à l'alcool froid et qu'on fait recristalliser dans l'alcool absolu. Il fond à 179°. Sa solution, traitée par le nitrate d'argent, donne un précipité cristallin de sel monoargentique ayant pour formule : $(C^4H^4)(C^{14}H^3AgO^{14}) + H^2O^2$. (Mennel.)

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2(C^{14}H^4O^{14})$.

Si dans l'opération précédente on continue à faire passer le courant d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tous les cristaux soient redissous, il se forme un éther diéthylique. On ajoute alors une petite quantité d'eau à la solution alcoolique, et il se dépose des lames blanches, fusibles à 110°-111°, ayant la composition susindiquée. Lorsqu'on additionne de nitrate d'argent sa solution bouillante et qu'on neutralise exactement le mélange par l'ammoniaque, il se forme un précipité jaune amorphe d'un sel monoargentique. (Mennel.)

ÉTHER TRIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^3(C^{14}H^4O^{14})$.

On l'obtient en faisant bouillir pendant quatre heures dans un appareil à reflux, avec un excès d'iodure d'éthyle, la combinaison argentique de l'éther diéthylique bien desséchée. On distille l'excès d'iodure d'éthyle et l'on épuise le résidu par l'alcool bouillant. Celui-ci, par évaporation, abandonne l'éther triéthylique sous forme de longs prismes incolores, fusibles à 61°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. (Mennel.)

VIe SECTION

ÉTHERS DES ACIDES PENTATOMIQUES, TRIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES

§ I

ÉTHERS DE L'ACIDE DÉSOXALIQUE

ÉTHER TRIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^3C^{10}H^6O^{16}$.

Préparation. — L'éther éthyloxalique est mis en contact avec de l'amalgame de sodium renfermant 3 pour 100 de sodium, dans des éprouvettes que l'on agite et que l'on refroidit successivement, de manière à bien mélanger la masse et à empêcher en même temps l'élévation de température. Lorsque l'opération est terminée, on épuise le liquide avec de l'éther ordinaire. La solution éthérée est agitée avec une petite quantité d'eau, décantée, et évaporée lentement. (Lœwig.)

Propriétés. — Il constitue de gros cristaux solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 85°. (Lœwig.)

L'**éther triamylique** obtenu à l'aide de l'éther amyloxalique et de l'amalgame de sodium, l'**éther triéthyldiacétylique** obtenu au moyen de l'éther triéthylique et du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique, sont des liquides huileux n'ayant pas de caractères qui permettent d'affirmer leur existence.

VIIe SECTION

ÉTHERS DES ACIDES HEXATOMIQUES, BIBASIQUES ET TÉTRALCOOLIQUES

§ I

ÉTHERS DE L'ACIDE SACCHARIQUE

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^{12}H^{10}O^{16}$.

Préparation. — On fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique concentrée de saccharate de chaux. Par refroissement, il se sépare des cristaux qui représentent une combinaison à équivalents égaux d'éther diéthylsaccharique et de chlorure de calcium. Cette combinaison est très instable. On exprime les cristaux, on les dissout dans l'alcool, on ajoute une solution concentrée de sulfate de soude et on évapore le tout dans le vide sec. On épuise le résidu avec de l'éther qu'on évapore ensuite.

L'éther abandonne des cristaux confus, très hygrométriques qui possédent la formule d'un saccharate diéthylique. (Heintz.)

ÉTHER DIÉTHYLTÉTRACÉTYLIQUE $(C^4H^4)^2(C^{12}H^2[C^4H^4O^4]^4O^8)$.

Préparation. — On prépare ce composé en chauffant dans un appareil à reflux à la température de 100°, du chlorure d'acétyle (50 grammes) avec la combinaison cristallisée de chlorure de calcium et d'éther diéthylsaccharique décrite plus haut (60 grammes). On obtient ainsi une matière gommeuse que l'on épuise avec de l'éther. On évapore l'éther et on expose le résidu dans le vide sec; il ne tarde pas à se concréter en cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu.

Propriétés. — Il constitue des prismes clinorhombiques insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 61°. (Baltzer.)

En partant de la théorie émise par Jungfleisch sur la constitution des émétiques (V. *Éthers des acides tartriques*), Klein a essayé de préparer les émétiques des acides alcools les plus voisins de l'acide tartrique. Ses expériences ont porté sur l'acide saccharique et sur l'acide mucique. Il a obtenu des corps dont la

composition est celle d'émétiques correspondant à ces deux acides; mais ils sont moins stables que les émétiques de l'acide tartrique, et ils n'ont pas pu être obtenus cristallisés. (Klein.)

Ces dérivés, comme ceux de l'acide tartrique, seront étudiés dans un autre ouvrage. (*V.* Encyclopédie chimique, *Acides organiques.*)

§ II

ÉTHERS DE L'ACIDE MUCIQUE

ÉTHER DIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^2C^{12}H^{10}O^{16}$.

Préparation. — On mélange 1 p. d'acide mucique avec 4 p. d'acide sulfurique, on chauffe très légèrement et on laisse refroidir dès que le mélange commence à se colorer. Au bout de 24 heures on ajoute 4 p. d'alcool. Il se forme au bout d'un certain temps un magma cristallin que l'on exprime et que l'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — Prismes à 6 pans, fusibles à 158°, insolubles dans l'eau et l'alcool froids, très solubles dans ces liquides bouillants.

(Malaguti.)

L'existence d'un acide éthylmucique est douteuse, d'après les descriptions contradictoires qui en ont été données.

ÉTHER DIÉTHYLTÉTRACÉTYLIQUE $(C^4H^4)^2(C^{12}H^2[C^4H^4O^4]^4O^8)$.

Préparation. — On l'obtient en chauffant à 100°, en vase clos, 1 molécule d'éther diéthylmucique avec un peu plus de 4 molécules de chlorure d'acétyle. Il se forme, par refroidissement, des cristaux que l'on essore et que l'on fait recristalliser dans l'alcool absolu.

Propriétés. — Il constitue des prismes fusibles à 177°, peu solubles dans l'eau l'éther et l'alcool froid, solubles surtout dans l'alcool chaud.

(Werigo.)

(Pour les émétiques de l'acide mucique, voir *Éthers de l'acide saccharique*.)

CHAPITRE XIII

ÉTHERS DES ACIDES-PHÉNOLS

1re SECTION

ÉTHERS DES ACIDES DIATOMIQUES, MONOBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES

§ I

ÉTHERS DES ACIDES OXYBENZOIQUES

I. ÉTHERS DE L'ACIDE ORTHOOXYBENZOIQUE OU SALICYLIQUE

ÉTHER MÉTHYLSALICYLIQUE $(C^2H^2)(C^{14}H^6O^6)$.

Il constitue la plus grande partie de l'essence de *Wintergreen* ou de *Gaultheria procumbens* (Ericacées). Il y a été signalé pour la première fois par Procter, mais cette question a été définitivement élucidée par Cahours, à qui l'on doit une étude complète et approfondie de ses dérivés, ainsi que de la plupart des éthers salicyliques.

Extraction.—Les neuf dixièmes de l'essence du *Gaultheria* sont constitués par de l'éther méthylsalicylique, le reste est constitué par du gaulthérylène, carbure d'hydrogène isomérique avec le térébenthène. L'essence obtenue en distillant la plante avec l'eau est desséchée, et soumise à une première rectification à 220°-225°, puis à une seconde à 222°.

Préparation. — 1. On fait réagir le chlorure de salicyle sur l'alcool méthylique. (Gerhardt.)

2. On distille, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'acide sulfureux, un mélange de 2 p. d'acide salicylique, 2 p. d'alcool méthylique absolu, et 1 p. d'acide sulfurique à 66°; le produit distillé est lavé avec une solution alcaline, séché et rectifié. (Cahours.)

Propriétés. — C'est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 222° (Cahours), à 240° (Kopp); sa densité est de 1,969 à 0° et de 1,819 à 16°.

Il forme, sous l'influence d'un courant de chlore, des dérivés de substitution dont on isole, au moyen de l'alcool bouillant, un dérivé dichloré $C^{16}H^{6}Cl^{2}O^{6}$; celui-ci se dépose, par refroidissement, en aiguilles prismatiques fusibles vers 100°. Traité par le brome il donne également un mélange de dérivés bromés; l'un est un dérivé monobromé $C^{16}H^{7}ClO^{6}$ que l'on sépare au moyen de l'alcool froid: ses cristaux sont fusibles à 55°; l'autre est un dérivé bibromé $C^{16}H^{6}Br^{2}O^{6}$: on l'isole à l'aide de l'alcool bouillant, qui l'abandonne par refroidissement sous forme de prismes fusibles vers 145°. Il donne également, sous l'influence de l'acide nitrique, des dérivés nitrés; le seul connu avec certitude est le dérivé dinitré $C^{16}H^{6}[AzO^{4}]^{2}O^{6}$. (Voir *Éthers des produits de substitution de l'acide salicylique*.) (Cahours.)

Distillé avec un excès de baryte, il se décompose en éther méthylphénique (anisol) et en carbonate alcalin. Traité par le perchlorure de phosphore, il donne du chlorure de méthyle et du chlorure de salicyle. (Gerhardt.)

Les alcalis le saponifient à chaud; à froid ils fournissent des sels formés aux dépens de la fonction phénolique de l'acide salicylique (*gaulthérates*). Tels sont: le dérivé potassique $(C^{2}H^{2})C^{14}H^{5}KO^{6}$, le dérivé sodique $(C^{2}H^{2})C^{14}H^{5}NaO^{6}$, le dérivé barytique $(C^{2}H^{2})C^{14}H^{5}BaO^{6}+HO$; ils cristallisent en écailles nacrées, solubles dans l'alcool et dans l'eau. (Cahours.)

ACIDE MÉTHYLSALICYLIQUE $C^{14}H^{4}[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4}$.

Préparation. — On chauffe à 100°-120°, en tubes scellés, un mélange de 4 p. d'iodure de méthyle, 2 p. d'éther méthylsalicylique et 1 p. de potasse dissoute dans l'alcool. Après avoir enlevé le dépôt d'iodure de potassium, on sépare par distillation l'iodure de méthyle en excès, puis on décompose par ébullition avec de la soude le méthylsalicylate de méthyle formé. On sursature la liqueur alcaline par de l'acide chlorhydrique; puis, comme l'acide méthylsalicylique qui se dépose renferme toujours de l'acide salicylique, on le fait digérer avec un lait de chaux; il se forme un salicylate de chaux insoluble et un méthylsalicylate de chaux soluble; la solution de celui-ci est sursaturée par de l'acide chlorhydrique, et l'acide méthylsalicylique se dépose. (Grœbe.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits. Il est soluble dans 200 p. d'eau à 20°, beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est dédoublé à 120°-130° par l'acide iodhydrique ou l'acide chlorhydrique, en acide salicylique et iodure ou chlorure de méthyle. Sa solution aqueuse ne colore pas le perchlorure de fer. (Grœbe.)

Il forme des sels bien cristallisés :

$C^{16}H^7BaO^6$ cristaux miscroscopiques ;

$C^{16}H^7CaO^6 + H^2O^2$, aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante ;

$C^{16}H^7PbO^6 + HO$, cristaux prismatiques groupés en faisceaux.

(Grœbe.)

Cet acide forme les éthers suivants :

MÉTHYLSALICYLATE DE MÉTHYLE $C^2H^2(C^{14}H^4[C^2H^4O^2]O^4)$.

On l'obtient en chauffant à 110°, en vase clos, l'iodure de méthyle avec le dérivé sodé de l'éther méthylsalicylique (Cahours), ou avec l'éther méthylsalicylique et la potasse alcoolique.

Il bout à 244°-246° ; traité par la soude il donne de l'alcool méthylique et du méthylsalicylate de sodium.

MÉTHYLSALICYLATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^{14}H^4[C^2H^4O^2]O^4)$.

On l'obtient comme le précédent (Cahours), ou encore en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique sa solution dans l'alcool éthylique (Grœbe).

Il bout à 262° (Cahours), à 260° (corr.) (Grœbe) ; traité par un alcali, il se dédouble en alcool éthylique et en méthylsalicylate alcalin.

MÉTHYLSALICYLATE D'AMYLE $C^{10}H^{10}(C^{14}H^4[C^2H^4O^2]O^4)$.

On le prépare comme le dérivé méthylique. Il bout au-dessus de 300°. (Cahours).

ÉTHER ÉTHYLSALICYLIQUE $C^4H^4(C^{14}H^6O^6)$.

On le prépare comme l'éther méthylique : soit en éthérifiant sa solution alcoolique par l'acide sulfurique (Cahours) ou l'acide chlorhydrique (Gœttig), soit en faisant réagir le chlorure de salicyle sur l'alcool absolu (Gerhardt).

Il distille à 226°-228° (Göttig). Densité à 20°,5 = 1,184. Il fournit des dérivés chlorés, bromés et nitrés analogues aux dérivés de l'éther méthylique, auxquels ils ressemblent beaucoup (Cahours). Distillé avec un excès de baryte, il se décompose en acide carbonique et éther éthylphénique.

ACIDE ÉTHYLSALICYLIQUE $C^{14}H^4[C^4H^6O^2]O^4$.

On le prépare comme l'acide méthylsalicylique. C'est un liquide huileux qui, à la longue, se prend en une masse cristalline fusible à 19°,4. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il se décompose, lorsqu'on le distille, en acide carbonique et éther éthylphénique. (Kraut — Göttig.)

Le sel de calcium $C^{18}H^9CaO^6$, celui de baryum $C^{18}H^9BaO^6$, celui de plomb $C^{18}H^9PbO^6 + H^2O^2$, et celui d'argent $C^{18}H^9AgO^6$, cristallisent en fines aiguilles solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide. (Kraut.)

L'éthylsalicylate de méthyle $C^2H^2(C^{14}H^4[C^4H^6O^2]O^4)$ bout à 256°. (Schreiner.)

L'éthylsalicylate d'éthyle $C^4H^4(C^{14}H^4[C^4H^6O^2]O^4$ bout à 260°. (Schreiner.)

ÉTHER PROPYLSALICYLIQUE $C^6H^6(C^{14}H^6O^6)$.

On le prépare comme l'éther méthylique en distillant un mélange d'acide salicylique (2 p.), d'alcool propylique (2 p) et d'acide sulfurique (1 p.). (Cahours.)

Il bout à 238°-240°; sa densité à 21° est de 1,021.

ACIDE ISOPROPYLSALICYLIQUE $C^{14}H^4[C^6H^8O^2]O^4$.

On le prépare comme l'acide méthylsalicylique. C'est un liquide huileux ne se concrétant pas, même à —20°. Il est un peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Le sel de calcium $C^{10}H^{11}CaO^6 + H^2O^2$, le sel de baryum $C^{10}H^{11}BaO^6 + HO$ et le sel d'argent $C^{10}H^{11}AgO^6 + HO$, cristallisent en aiguilles solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. (Kraut.)

Le **propylsalicylate de méthyle** $C^2H^2(C^{14}H^4[C^6H^8O^2]O^4)$ est un liquide bouillant à 250°; sa densité à 0° est de 1,062. (Kraut.)

ÉTHER ISOAMYLSALICYLIQUE $(C^{10}H^{10})(C^{14}H^6O^6)$.

On le prépare comme l'éther propylsalicylique.

C'est un liquide insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle ; il bout à 270°. (Drion.)

ACIDE ALLYLSALICYLIQUE $(C^{14}H^4[C^6H^6O^2]O^4$.

On l'obtient en saponifiant par la potasse aqueuse son éther méthylique, qui se transforme en alcool méthylique et en allylsalicylate de potassium : la solution de celui-ci est ensuite sursaturée par l'acide chlorhydrique étendu; le dépôt cristallin est purifié par des cristallisations dans l'alcool.

Il cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, le chloroforme. (Scichilone.).

ALLYLSALICYLATE DE MÉTHYLE $C^2H^2(C^{14}H^4[C^6H^6O^2]O^4)$.

On le prépare comme tous ses analogues en chauffant pendant 9 heures environ, à 120°, de l'éther méthylsalicylique avec de l'iodure d'allyle et de la potasse alcoolique. On ajoute de l'eau à la masse pour dissoudre l'iodure de potassium et séparer un liquide huileux qu'on purifie par plusieurs fractionnements.

Cet éther est liquide; il bout à 245°. (Scichilone.)

ACIDE BENZYLSALICYLIQUE $C^{14}H^{4}[C^{14}H^{8}O^{2}]O^{4}$.

On chauffe à 100° en vase clos, pendant 4 à 5 heures, proportions équivalentes de chlorure de benzyle et d'éther méthylsalicylique sodé ; on sépare le chlorure de sodium, on évapore l'alcool et on obtient un résidu visqueux volatil au-dessus de 320° (benzylsalicylate de méthyle ?) que l'on traite par la potasse. On sursature par l'acide chlorhydrique le benzylsalicylate de potasse qui se sépare sous forme d'une matière huileuse. Celle-ci finit par se prendre en cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en petites tables transparentes fusibles à 75°. (Perkin.)

ÉTHER ÉTHYLÈNE-SALICYLIQUE $C^{4}H^{2}[C^{14}H^{6}O^{6}]^{2}$.

On chauffe légèrement du bromure d'éthylène avec du salicylate d'argent sec; on distille l'excès de bromure et on épuise le résidu par l'alcool bouillant; l'éther précipite de cette solution refroidie des cristaux blancs que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Il se présente en aiguilles blanches, d'un aspect gras, fusibles à 85°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. (Gilmer.)

ACIDE ÉTHYLÈNE-DISALICYLIQUE $[(C^{14}H^{4})^{2}[C^{4}H^{6}O^{4}](O^{4})^{2}]$.

On l'obtient en saponifiant par la potasse alcoolique, à la température de 100°, l'éthylène-disalicylate d'éthyle, puis en sursaturant la solution par de l'acide sulfurique pour mettre l'acide en liberté ; celui-ci est ensuite purifié par cristallisation dans l'eau chaude, qui l'abandonne par refroidissement à l'état cristallin.

Il fond à 151°-152°. (Weddige.)

ÉTHYLÈNE-DISALICYLATE D'ÉTHYLE $(C^{4}H^{4})^{2}([C^{14}H^{4}](C^{4}H^{6}O^{4})[O^{4}]^{2})$.

On le prépare en chauffant à 120°-130° l'éthylsalicylate de sodium avec le bromure d'éthylène, chassant l'excès de ce dernier par distillation, et reprenant par l'alcool.

Il cristallise en écailles fusibles à 96°-97°. (Weddige.)

ACIDE SALICYLSULFURIQUE $C^{14}H^{4}[S^{2}H^{2}O^{8}]O^{4}$.

L'éther salicylsulfurique, comme tous les éthers sulfuriques des phénols à fonction simple ou mixte, n'est connu qu'à l'état de sel de potassium $C^{14}H^{4}[S^{2}K^{2}O^{8}]O^{4}$.

Celui-ci se prépare en dissolvant 10 grammes d'acide salicylique et 8 grammes de potasse dans 25 grammes d'eau, et en ajoutant peu à peu à cette solution 17 grammes de pyrosulfate de potasse finement pulvérisé. On chauffe vers 50°, et au bout de quelques heures on verse dans le mélange le double de son volume d'alcool à 90°. La solution alcoolique est filtrée pour séparer le sulfate de potasse, et additionnée de son volume d'éther pour précipiter le salicylsulfate de potassium. Celui-ci, qui se sépare sous forme d'un liquide

visqueux, est neutralisé par l'acide acétique et redissous dans l'eau, d'où il est précipité à l'état cristallin par addition d'alcool. (Baumann.)

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Les acides minéraux le dédoublent en sulfate de potassium et acide salicylique. Chauffé à 180°-190° il se décompose en sulfate de potasse et anhydride salicylique. (Baumann.)

ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE $C^{14}H^4[C^4H^4O^4]O^6$.

On l'obtient en chauffant l'acide salicylique avec le chlorure d'acétyle (Gilm), ou le salicylate de sodium avec le chlorure d'acétyle, et en épuisant ensuite la masse par de l'éther (Kraut). L'anhydride acétosalicylique de Gerhardt n'était que l'acide acétylsalicylique impur.

Ce corps cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles légères, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, etc. Il fond à 118°. Bouilli avec l'eau de baryte, il se dédouble complètement en acide acétique et en acide salicylique.

On ne connaît les acides benzoïlsalicylique, cuminylsalicylique, succinylsalicylique, qu'à l'état d'éthers.

BENZOILSALICYLATE DE MÉTHYLE $C^2H^2(C^{14}H^4[C^{14}H^6O^6]O^6)$.

On chauffe molécules égales de chlorure de benzoïle et d'éther méthylsalicylique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On lave le produit, lorsqu'il est solidifié, avec une solution de potasse, puis on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther.

Il cristallise en prismes clinorhombiques très brillants, fusibles à 83°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Gerhardt.)

Le **benzoïlsalicylate d'éthyle** (Gerhardt) et le **benzoilsalicylate d'amyle** (Drion), préparés d'une manière analogue, présentent des caractères physiques moins nets.

CUMINYLSALICYLATE DE MÉTHYLE $C^2H^2(C^{14}H^4[C^{20}H^{12}O^4]O^6)$.

On l'obtient comme le benzoïlsalicylate.

Il cristallise de sa solution éthérée en prismes clinorhombiques insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther. (Gerhardt.)

SUCCINYLSALICYLATE DE MÉTHYLE $C^2H^2(C^{14}H^4[C^8H^6O^8]O^6)$.

On le prépare comme le benzoïlsalicylate.

Il cristallise dans l'alcool bouillant en grosses lames rectangulaires peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther. (Gerhardt.)

SUCCINYLSALICYLATE D'ETHYLE $C^4H^4(C^{14}H^4[C^8H^6O^8]O^4)$.

On l'obtient comme le composé méthylique; il cristallise en longues aiguilles douées des mêmes propriétés. (Drion.)

ÉTHERS DES PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE SALICYLIQUE

1. Les éthers de l'acide salicylique monochloré et de l'acide salicylique dichloré se préparent en chauffant pendant deux heures, à 135°, en tubes scellés, un mélange de monochlorosalicylate ou de dichlorosalicylate d'argent et d'un iodure alcoolique. Le contenu des tubes est épuisé par l'alcool bouillant qui abandonne l'éther par refroidissement. (Smith.)

L'**éther méthylchlorosalicylique** $C^2H^2(C^{14}H^5ClO^6)$ cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 48°, solubles dans l'alcool, surtout bouillant.

L'**éther éthylchlorosalicylique** $C^4H^4(C^{14}H^5ClO^6)$ est en fines aiguilles fusibles à 110°.

L'**éther méthyldichlorosalicylique** $C^2H^2(C^{14}H^4Cl^2O^6$ cristallise en longues aiguilles fusibles à 142°, assez difficilement solubles dans l'alcool froid.

L'**éther éthyldichlorosalicylique** $C^4H^4(C^{14}H^4Cl^2O^2O^6)$ est en aiguilles incolores fusibles à 47°.

L'**éther isobutyldichlorosalicylique** $C^8H^8(C^{14}H^4Cl^2O^6)$ cristallise comme les précédents et, comme eux, est insoluble dans l'eau et l'alcool froids. Il fond à 188°.
(Smith.)

2. L'**éther méthylbromosalicylique** $C^2H^2(C^{14}H^5BrO^6)$ se prépare en faisant réagir le tribromure de phosphore sur l'éther méthylsalicylique.
Il bout à 265°-266°, et se concrète à basse température en cristaux fusibles à 36°-38°. (Henry.)

3. L'**éther éthyliodosalicylique** $C^4H^4(C^{14}H^5IO^6)$ est en aiguilles fusibles à 70°-71°. On l'obtient comme le dérivé monochloré, par la méthode des sels d'argent. (Schmitt.)

4. Les dérivés mononitrés qui suivent se préparent en dissolvant les éthers éthyl ou méthylsalicyliques, les acides méthyl ou éthylsalicyliques dans l'acide azotique fumant, égouttant les cristaux qui se forment, et les faisant recristalliser dans l'eau bouillante ou dans l'alcool. Voici leurs propriétés.

L'éther éthylmétanitrosalicylique $C^4H^4(C^{14}H^5[AzO^4]O^6)$ cristallise en aiguilles fusibles à 92°-93°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Hübner.)

L'acide méthylmétanitrosalicylique $C^{14}H^5(AzO^4)[C^2H^4O^2]O^4$ est très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Ses cristaux fondent à 148°-149° et se subliment sans décomposition. (Kraut.)

L'acide éthylmétanitrosalicylique $C^{14}H^5(AzO^4)[C^4H^6O^2]O^4$, constitue des écailles solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Il fond à 161°-163°. Il forme des sels parmi lesquels celui de baryum et celui d'argent sont bien cristallisés.

On a préparé son *éther éthylique* $C^4H^4(C^{14}H^5(AzO^4)[C^4H^6O^2]O^4)$ en chauffant son sel d'argent avec l'iodure d'éthyle ; cet éther éthylique est en cristaux fusibles à 98°. (Kraut.)

L'éther méthyldinitrosalicylique $C^2H^2(C^{14}H^4[AzO^4]^2O^6)$ s'obtient en dissolvant l'éther méthylsalicylique dans un mélange à parties égales d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés, en opérant comme pour les dérivés mononitrés ci-dessus décrits.

Il forme des cristaux jaunes, fusibles à 124°-125°, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool bouillant.

Traité par l'ammoniaque, il donne un sel ammoniacal cristallisé ayant pour formule $C^2H^2(C^{14}H^3[AzH^4][AzO^4]^2O^6)$. (Cahours.)

L'éther éthyldinitrosalicylique $C^4H^4(C^{14}H^4[AzO^4]^2O^6)$ se prépare soit comme l'éther méthylique, à l'aide de l'éther éthylsalicylique, soit en éthérifiant la solution alcoolique de l'acide par un courant d'acide chlorhydrique.

Il cristallise en tables fusibles à 99°; traité par l'ammoniaque, il forme comme l'éther méthylique un sel ammoniacal de formule analogue. (Cahours.)

Les éthers suivants se préparent en chauffant le sel d'argent de l'acide avec l'iodure alcoolique correspondant. (Salkowski.)

Méthyldinitrosalicylate de méthyle $C^2H^2(C^{14}H^2[AzO^4]^2[C^2H^4O^2]O^4)$.
Prismes quadratiques fusibles à 69°

Méthyldinitrosalicylate d'éthyle $C^4H^4(C^{14}H^2[AzO^4]^2(C^2H^4O^2]O^4)$.
Prismes à six pans fusibles à 47°.

Éthyldinitrosalicylate de méthyle $C^2H^2(C^{14}H^2[AzO^4]^2[C^4H^6O^2]O^4)$.
Prismes monocliniques fusibles à 80°.

Éthyldinitrosalicylate d'éthyle $C^4H^4(C^{14}H^2[AzO^4]^2[C^4H^6O^2]O^4)$.
Prismes aplatis fusibles à 49°. (Salkowski.)

Éther éthylchloronitrosalicylique $C^4H^4(C^{14}H^4[Cl][AzO^4]O^6$.

On l'obtient comme les précédents. Ses cristaux sont fusibles à 89°. (Smith et Peirce.)

2. ÉTHERS DE L'ACIDE MÉTAOXYBENZOIQUE

ÉTHER ÉTHYLMÉTAOXYBENZOIQUE $C^4H^4(C^{14}H^6O^6)$.

Cristaux tabulaires, fusibles à 72°, volatils à 282°. (Heintz.)

ACIDE ÉTHYLMÉTAOXYBENZOIQUE $C^{14}H^4[C^4H^6O^2]O^4$.

Petits prismes fusibles à 137°, sublimables sans décomposition, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau froide ou bouillante. Il forme des sels cristallisés, très solubles dans l'eau chaude, et très peu solubles dans l'eau froide : $C^{14}H^3Ca[C^4H^6O^2]O^4 + H^2O^2$; $C^{14}H^3Ba[C^4H^6O^2]O^4 + H^2O^2$; $C^{14}H^3Ag[C^4H^6O^2]O^4$. (Heintz.)

ÉTHYLMÉTAOXYBENZOATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^{14}H^4[C^4H^6O^2]O^4)$.

Liquide bouillant à 263°. Densité à 0° = 1,087 ; à 20° = 1,072. (Heintz.)

ACIDE MÉTAOXYBENZOILSULFURIQUE $C^{14}H^4[S^2H^2O^8]O^4$.

Son sel de potassium $C^{14}H^4[S^2K^2O^8]O^4$ cristallise en aiguilles déliquescentes fusibles vers 220°-225°, mais en se décomposant.

Les acides minéraux, la potasse alcoolique le dédoublent en acide sulfurique et acide métaoxybenzoïque. Il existe dans les urines des hommes et des chiens. (Baumann.)

Tous ces composés se préparent exactement comme ceux de l'acide orthooxybenzoïque ou salicylique.

3. ÉTHERS DE L'ACIDE PARAOXYBENZOIQUE

ÉTHER MÉTHYLPARAOXYBENZOIQUE $C^2H^2(C^{14}H^6O^6)$.

On le prépare en chauffant un mélange fait en proportions équivalentes d'acide paraoxybenzoïque, de potasse et d'iodure de méthyle.

Il constitue des prismes volumineux, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, presque insolubles dans l'eau chaude, fusibles à 17°, volatils à 283°. (Ladenbourg et Fitz.)

ACIDE MÉTHYLPARAOXYBENZOIQUE $C^{14}H^4[C^2H^4O^2]O^4$.

Syn. : *Acide anisique*.

Cet acide prend naissance dans l'oxydation des essences[1] de badiane, d'anis, de fenouil (Cahours), d'estragon (Laurent); dans l'oxydation de l'éther méthylcrésylique (Körner), de l'anéthol[2], de l'anisol. (Cahours.)

Sa constitution a été établie par Saytzeff.

Préparation. — 1. On fait bouillir 1 partie d'essence d'anis avec 3 parties d'acide azotique ordinaire (D = 1,25). L'essence d'anis se transforme d'abord en aldéhyde anisique, puis en acide anisique accompagné de produits résineux insolubles qui sont constitués par des dérivés nitrés.

On filtre la solution chaude; l'acide anisique se dépose par refroidissement. On le lave avec de petites quantités d'eau tiède et on le dissout dans l'ammoniaque; on le transforme ainsi en sel ammoniacal que l'on purifie par une série de cristallisations, jusqu'à ce qu'il soit complètement blanc, indice qu'il ne renferme plus de dérivés nitrés. Alors on le dissout dans l'eau, on le précipite par l'acétate de plomb et on décompose par un courant d'hydrogène sulfuré, l'anisate de plomb mis en suspension dans l'eau chaude. La décomposition terminée, on porte le liquide à l'ébullition et on le filtre bouillant: l'acide anisique cristallise par refroidissement. (Cahours.).

2. Laurent remplace l'essence d'anis par celle d'estragon dont l'identité avec l'essence de fenouil et avec l'essence d'anis est aujourd'hui démontrée; et, au lieu de décomposer le sel ammoniacal d'abord par l'acétate de plomb, puis par l'hydrogène sulfuré, il déplace l'acide de sa solution chaude par un acide minéral. (Laurent.)

3. On verse 1 partie d'essence d'anis dans une solution, chauffée à 50°, de 5 parties de bichromate de potasse dans 20 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique. La reaction commence de suite et ne dure que quelques minutes. Après refroidissement on sépare l'acide anisique, on le transforme en sel ammoniacal que l'on décompose en sursaturant sa solution chaude par un excès d'acide chlorhydrique; il se dépose alors tout à fait pur par refroidissement.(Ladenbourg.)

4. On oxyde l'aldéhyde anisique en le faisant tomber goutte à goutte sur de la potasse en fusion. La masse refroidie est reprise par l'eau et décomposée par un excès d'acide chlorhydrique; on porte à l'ébullition, on filtre à cette température, et l'acide anisique cristallise par refroidissement (Cannizzaro et Bertragnini). Cette méthode donne de l'acide anisique très pur, mais elle a l'inconvénient d'exiger la préparation préalable de l'aldéhyde anisique.

5. On le prépare synthétiquement par le procédé employé pour l'acide méthylsalicylique et les acides analogues. On chauffe à l'ébullition avec la potasse aqueuse ou alcoolique le méthylparaoxybenzoate du méthyle ou éther

1. Il est démontré aujourd'hui que les acides qui proviennent de l'oxydation de ces essences, et qui portaient autrefois des noms différents, sont tous identiques. D'ailleurs, ces essences diffèrent entre elles, il est vrai, par leurs propriétés physiques, mais il est fort probable que ces différences tiennent seulement à la présence d'un hydrocarbure isomère de l'essence de térébenthine, avec lequel elles sont toutes mélangées en proportions plus ou moins considérables.

2. L'anéthol, constituant la plus grande partie des essences qui viennent d'être citées, peut leur être substitué avec avantage dans les préparations qui vont être décrites (1), (2), (3), préparations qui ont pour base ces essences elles-mêmes.

méthylanisique : celui-ci se dédouble en alcool méthylique et en anisate de potasse. La solution est sursaturée par l'acide chlorhydrique, et l'acide anisique cristallise par refroidissement. On le purifie par une seconde cristallisation dans l'eau bouillante. (Ladenbourg.)

Propriétés. — L'acide méthylparaoxybenzoïque cristallise en prismes clinorhombiques (*mm* : 114° et 116°) incolores et inodores. Il est très peu soluble dans l'eau froide (1 p. dans 2,500 p. d'eau à 18°), beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante (Rossel). Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il fond à 175°; à 184°,2 (corr.) d'après Oppenheim; chauffé avec précaution, il peut être sublimé sans décomposition.

Chauffé à 125°, pendant 15 heures environ, avec l'acide iodhydrique en solution concentrée, il se dédouble en iodure de méthyle et acide paraoxybenzoïque (Saytzeyff); il subit un dédoublement analogue avec l'acide chlorhydrique (Grœbe). Distillé sur de la baryte caustique il se décompose en anhydride carbonique et éther méthylphénique ou anisol. Le perchlorure de phosphore l'attaque avec énergie en donnant de l'oxychlorure de phosphore, de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'anisyle. (Cahours.)

Ses dérivés chlorés, bromés, nitrés seront décrits avec les éthers des produits de substitution de l'acide paraoxybenzoïque.

Sels. — Il forme des sels bien définis.

$C^{16}H^7(AzH^4)O^6$: tables rhomboïdales solubles dans l'eau. (Laurent.)

$C^{16}H^7KO^6$: écailles brillantes ou tables hexagonales solubles dans l'alcool.

$C^{16}H^7NaO^6 + 5H^2O^2$: tables clinorhombiques transparentes, qui deviennent opaques en perdant leur eau de cristallisation; il est soluble dans l'alcool, d'où il cristallise avec une demi-molécule d'eau seulement.

$C^{16}H^7MgO^6 + 2H^2O^2$ — $C^{16}H^7CaO^6 + HO$ — $C^{16}H^7SrO^6 + HO$ — $C^{16}H^7BaO^6$, cristallisent en paillettes rhomboïdales peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante.

$C^{16}H^7PbO^6 + HO$ — $C^{16}H^7AgO^6$, cristallisent tous deux de l'eau bouillante en fines aiguilles, ou en écailles nacrées. (Ladenbourg.)

Ces sels s'obtiennent par double décomposition à l'aide du sel de potassium.

MÉTHYLPARAOXYBENZOATE DE MÉTHYLE $C^2H^2(C^{14}H^4[C^2H^4O^2]O^4)$.

Syn. : *Anisate de méthyle*.

Préparation. — On distille un mélange formé de 1 p. d'acide sulfurique concentré, 1 p. d'acide anisique et 2 p. d'alcool méthylique absolu, en cohobant pour séparer les premières parties constituées par de l'alcool méthylique. Le produit distillé est lavé avec une solution chaude de carbonate de soude, et purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther. (Cahours.)

2. On chauffe 2 molécules de potasse avec 1 molécule d'acide paraoxybenzoïque et 2 molécules d'iodure de méthyle. On verse le produit dans l'eau ; il

se sépare un corps solide qu'on sèche à l'air et qu'on purifie en le redistillant. (Ladenbourg et Fitz.)

Propriétés. — Il est cristallin, fond à 45°-46°, et distille sans altération à 225°. Saponifié par la potasse il donne de l'alcool méthylique et du méthylparaoxybenzoate de potasse. (Cahours — Ladenbourg et Fitz.)

MÉTHYLPARAOXYBENZOATE D'ÉTHYLE $C^4H^4(C^{14}H^4[C^2H^4O^2]O^4)$.

Syn. : *Anisate d'éthyle.*

On le prépare en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique sec une solution alcoolique d'acide anisique saturée à 50°-60°. On distille, et on soumet le produit distillé à une série de rectifications après l'avoir lavé avec une solution de carbonate de soude. (Cahours.)

C'est un liquide plus dense que l'eau, bouillant à 250°-255°. Saponifié par la potasse il fournit de l'alcool éthylique et du méthylparaoxybenzoate de potasse. (Cahours.)

Les dérivés chlorés, bromés, nitrés, de ces deux éthers seront décrits plus bas. (Voir : Éthers des produits de substitution de l'acide paraoxybenzoïque.)

ÉTHER ÉTHYLPARAOXYBENZOIQUE $C^4H^4(C^{14}H^6O^6)$.

On l'obtient comme l'éther méthylique : soit en chauffant 1 molécule d'iodure d'éthyle avec 1 molécule d'acide paraoxybenzoïque et 1 molécule de potasse (Ladenbourg et Fitz) ; soit en éthérifiant sa solution dans l'alcool éthylique par un courant d'acide chlorhydrique. (Grœbe.)

C'est un corps cristallin, fusible à 112°,5 (Ladenbourg), à 116° (Hartmann), volatil à 297°-298° (Grœbe). Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, très peu soluble dans le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone.

ACIDE ÉTHYLPARAOXYBENZOIQUE $C^{14}H^4[C^4H^6O^2]O^4$.

Il prend naissance lorsqu'on oxyde l'éther éthylcrésylique par le bichromate de potasse en solution acétique. (Fuchs.)

On le prépare comme l'acide méthylprotocatéchique (acide anisique), en saponifiant par la potasse l'éthylparaoxybenzoate d'éthyle. (Ladenbourg et Fitz.)

Il cristallise en aiguilles fusibles à 195°, très peu solubles dans l'eau bouillante.

Il forme des sels analogues à ceux de l'acide anisique savoir :

$C^{18}H^9NaO^6 + xH^2O^2$; tables clinorhombiques, transparentes, devenant opaques en perdant leur eau de cristallisation, très solubles dans l'eau.

$C^{18}H^9CaO^6$ (desséché à 150°) : précipité cristallin obtenu par double décomposition entre le sel de sodium et le chlorure de calcium ; il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles aplaties.

$C^{18}H^9BaO^6$ (desséché à 100°) : corps cristallin obtenu comme le précédent.

$C^{18}H^{9}PbO^{6}$; écailles brillantes, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante ; obtenues au moyen de l'acétate de plomb.

$C^{18}H^{9}AgO^{6}$; aiguilles presque insolubles dans l'eau bouillante, obtenues au moyen de l'azotate d'argent et du sel de sodium. (Ladenbourg et Fitz.)

ÉTHYLPARAOXYBENZOATE D'ÉTHYLE $C^{4}H^{4}C^{14}H^{4}[C^{4}H^{6}O^{2}]$.

On l'obtient comme le méthylparaoxybenzoate de méthyle, en chauffant à 120°-130°, en vase clos, un mélange formé de 1 molécule d'acide paraoxybenzoïque, 2 molécules de potasse et 2 molécules d'iodure d'éthyle.

C'est un liquide insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle ; il bout à 275°. (Ladenbourg et Fitz.)

ACIDE ALLYLPARAOXYBENZOIQUE $C^{14}H^{4}[C^{6}H^{6}O^{2}]O^{4}$.

Ce corps se prépare comme les dérivés ortho et méta précédemment décrits, en partant de l'acide paraoxybenzoïque, que l'on transforme d'abord en allylparaoxybenzoate d'éthyle, puis en acide allylparaoxybenzoïque.

Il cristallise en lamelles incolores, transparentes, fusibles à 123°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, peu soluble dans l'eau. (Scichilone.)

L'ALLYLPARAOXYBENZOATE D'ÉTHYLE ($C^{4}H^{4}[C^{6}H^{6}O^{2}]O^{4}$), s'obtient comme on vient de le voir plus haut. Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 109°. Il bout à 260°. (Scichilone.)

ACIDE PARAOXYBENZOILSULFURIQUE $C^{14}H^{4}[S^{2}H^{2}O^{8}]O^{4}$.

Son sel de potassium $C^{14}H^{4}[S^{2}K^{2}O^{8}]O^{4}$, préparé comme ceux des dérivés ortho et méta, cristallise en lames solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, décomposables à partir de 250°. Les alcalis et les acides minéraux le décomposent en acide paraoxybenzoïque et sulfate de potassium. On rencontre ce sel dans les urines des animaux. (Baumann.)

ÉTHERS DES DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE PARAOXYBENZOIQUE

1. **ACIDE MÉTHYLMÉTACHLOROPARAOXYBENZOIQUE** $C^{14}H^{3}Cl[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4}$.

Syn. : *Acide chloroanisique.*

On fait passer un courant de chlore dans l'acide anisique chauffé à son point de fusion, ou bien on l'expose, fondu, dans un flacon rempli de chlore sec. Il cristallise en aiguilles prismatiques fusibles à 176°-180°, volatiles sans décomposition, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Laurent — Cahours.)

L'*éther méthylique* $(C^2H^2)(C^{14}H^5Cl[C^2H^4O^2]O^4)$ et l'*éther éthylique* $(C^4H^4)(C^{14}H^5Cl[C^2H^4O^2]O^4)$ de cet acide, appelés aussi éthers *méthylchloroanisique* et *éthylchloroanisique*, se préparent soit comme l'acide chloroanisique, en traitant les méthylparaoxybenzoates de méthyle ou d'éthyle par le chlore, soit en éthérifiant par l'acide chlorhydrique la solution de l'acide chloroanisique dans les alcools méthylique ou éthylique. (Cahours.)

Ces éthers cristallisent en aiguilles prismatiques insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

2. **ACIDE MÉTHYLBROMOPARAOXYBENZOIQUE** $C^{14}H^5Br[C^2H^4O^2]O^4$.

Syn. : *Acide bromoanisique.*

On l'obtient comme l'acide chloroanisique, en traitant l'acide anisique par le brome ajouté goutte à goutte. Les cristaux formés par refroidissement sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Ils fondent à 213°-214°, et peuvent être sublimés sans décomposition. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Laurent — Cahours.)

L'*éther méthylique* et l'*éther éthylique* de cet acide, ou éthers *méthylbromoanisique* et *éthylbromoanisique*, se préparent soit par l'action directe du brome sur les éthers méthylanisique et éthylanisique, soit par l'éthérification d'une solution d'acide anisique dans les alcools méthylique ou éthylique, éthérification provoquée par un courant d'acide chlorhydrique ou par ébullition avec une petite quantité d'acide sulfurique. L'éther méthylique cristallise en prismes, l'éther éthylique en aiguilles ; ils sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau. (Cahours.)

Lorsqu'on insiste sur la réaction du brome, en chauffant à 120° les corps réagissants, on obtient un *acide dibromométhylparaoxybenzoïque,* ou *acide dibromoanisique,* qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 207°, sublimables sans décomposition. (Reinecke.)

3. Les dérivés iodés de ces éthers ne sont pas connus jusqu'à présent.

4. **ACIDE METHYLMÉTANITROPARAOXYBENZOIQUE** $C^{14}H^5[AzO^4][C^2H^4O^2]O^4$.

Syn. : *Acide nitroanisique.*

Préparation. — On fait bouillir 1 p. d'essence d'anis avec 10 p. d'acide azotique concentré (D = 1,35-1,40) jusqu'à ce que la substance huileuse, primitivement formée ait complètement disparu. On verse le produit dans une grande quantité d'eau ; l'huile qui se sépare est dissoute dans l'ammoniaque. Le sel ammoniacal formé est purifié par cristallisation jusqu'à ce qu'il soit devenu presque blanc, puis il est dissous dans l'eau et sursaturé par l'acide chlorhydrique. L'acide nitroanisique, ainsi séparé de sa combinaison, est lavé à l'eau, puis dissous dans l'alcool, d'où il cristallise par évaporation. (Laurent — Cahours.)

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles légèrement jaunâtres, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'éther et dans l'alcool chaud.

Il fond à 180° (Cahours), à 186°-187°. (Salkowski.)

Sels. $C^8H^4[AzO^4]NaO^6 + H^2O^2$: Prismes jaunes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient directement en saturant l'acide par la soude.

$C^8H^4[AzO^4]KO^6 + H^2O^2$: Cristaux tabulaires; même préparation et mêmes propriétés que celles du sel de sodium.

$C^8H^4[AzO^4]CaO^6 + 2H^2O^2$: Précipité cristallin, obtenu par double décomposition à l'aide de l'azotate de calcium et d'un sel alcalin.

$C^8H^4[AzO^4]BaO^6$ et $C^8H^4[AzO^4]SrO^6 + 2H^2O^2$ se préparent comme le sel calcaire; ils sont insolubles dans l'eau froide, très peu solubles dans l'eau chaude.

Les sels de magnésium, de zinc, de plomb, constituent également des précipités cristallins, insolubles dans l'eau froide et solubles dans l'eau chaude; on les obtient par double décomposition. (Engelhardt — Cahours.)

Les *nitrométhylparaoxybenzoates* ou *nitroanisates* de *méthyle* et *d'éthyle* se préparent en dissolvant les éthers correspondants dans l'acide nitrique fumant bien refroidi, ou en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique l'acide nitroanisique dissous dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool éthylique. Dans les deux cas, on sépare l'éther en versant le produit brut de la réaction dans une grande quantité d'eau, et en faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool chauffé à 50° ou 60° le précipité qui prend ainsi naissance. (Cahours.)

L'éther méthylique fond à 100°, l'éther éthylique à 98°-100°; tous deux cristallisent en cristaux tabulaires jaunâtres, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, surtout à chaud. (Cahours.)

ÉTHER ÉTHYLDINITROPARAOXYBENZOIQUE $C^4H^4(C^{14}H^4[AzO^4]^2O^6)$.

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide.

Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 87°, assez peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. (Salkowski.)

ACIDE DINITROMÉTHYLPARAOXYBENZOIQUE $C^{14}H^2[AzO^4]^2[C^2H^4O^2]O^4$.

Syn. : *Acide dinitroanisique.*

On dissout 40 p. d'acide nitroanisique dans 300 p. d'un mélange bien refroidi d'acide sulfurique et d'acide azotique ($D = 1,5$) à poids égaux. Au bout de 48 heures, on verse le produit dans une grande quantité d'eau; on lave le précipité avec une liqueur alcaline et on le fait recristalliser dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 181°-182°, insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Son sel de potassium $C^{16}H^5K(AzO^4)^2O^6 + H^2O^2$ et son sel d'argent $C^{16}H^5Ag[AzO^4]^2O^6$ cristallisent en aiguilles jaunâtres; le premier est très soluble dans l'eau. (Salkowski.)

Le **dinitrométhylparaoxybenzoate d'éthyle** $C^4H^4(C^{14}H^2[AzO^4]^2[C^2H^4O^2]O^4)$ obtenu en chauffant le sel d'argent avec l'iodure d'éthyle, cristallise

en prismes monocliniques jaunâtres, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 79°. (Salkowski.)

Le **dinitroéthylparaoxybenzoate d'éthyle** $C^4H^4(C^{14}H^2[AzO^4]^2$-$[C^4H^6O^2]O^4)$ obtenu en chauffant avec l'iodure d'éthyle le sel d'argent de l'éther éthyldinitroparaoxybenzoïque, cristallise en petites aiguilles fusibles à 59°. (Salkowski.)

ACIDE AMIDOMÉTHYLPARAOXYBENZOIQUE $C^{14}H^5[AzH^2][C^2H^4O^2]O^4$.

Syn. : *Acide amidoanisique.*

On le prépare en réduisant par le sulfhydrate d'ammoniaque l'acide nitroanisique, les deux corps étant en solution alcoolique.

Il est très peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool, soluble dans 800 parties d'eau bouillante, d'où il cristallise, par refroidissement, en prismes quadratiques. Il fond à 180°. Distillé avec de la baryte caustique, il se décompose en anhydride carbonique et anisidine. (Cahours — Zinin.)

Il forme avec les acides minéraux des sels cristallisés en aiguilles : le chlorhydrate $C^{16}H^7[AzH^2]O^6.HCl$ est très soluble dans l'alcool bouillant ; l'iodhydrate $C^{16}H^7[AzH^2]O^6HI$ et le sulfate $(C^{16}H^7[AzH^2]O^6)^2S^2H^2O^8$ sont assez solubles dans l'eau ; le chloroplatinate $C^{16}H^7[AzH^2]O^6.HCl.PtCl^2$ se dépose de sa solution aqueuse bouillante en fines aiguilles jaunes. (Cahours.)

Son *éther méthylique* $C^2H^2(C^{14}H^5[AzH^2][C^2H^4O^2]O^4)$ et son *éther éthylique* $C^4H^4(C^{14}H^5[AzH^2][C^2H^4O^2]O^4)$ se préparent d'une manière analogue par la réduction des éthers méthyl ou éthyl-nitroanisiques. Ils cristallisent en prismes peu solubles dans l'éther et assez solubles dans l'alcool. Ils forment avec le chlorure de platine des combinaisons équimoléculaires qui cristallisent en prismes mordorés solubles dans l'alcool bouillant. (Cahours.)

§ II

ÉTHERS DES ACIDES OXYTOLUIQUES

En chauffant à 140° les acides oxytoluiques avec de la potasse et un excès d'iodure de méthyle ou d'éthyle, on obtient l'éther méthylique ou éthylique de l'acide correspondant, lequel, saponifié par la potasse alcoolique, donne l'acide méthyloxytoluique ou éthyloxytolmique correspondant. C'est ainsi que l'on obtient les dérivés suivants.

ACIDE MÉTHYLPARAOXYORTHOTOLUIQUE $C^{16}H^6[C^2H^4O^2]O^4$.

Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 176°.

ACIDE MÉTHYLORTHOOXYMÉTATOLUIQUE $C^{16}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})O^{4}$.

Il fond à 67°. (Schall.)

ACIDE MÉTHYLPARAOXYMÉTATOLUIQUE

Il fond à 192°-193°. Son *éther méthylique* $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{6}[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4})$, d'où on le retire, fond à 67°. (Schall.)

ACIDE MÉTHYLORTHOOXYPARATOLUIQUE

Cristaux fusibles à 103°-104°, solubles dans l'eau bouillante. (Schall.)

ACIDE MÉTHYLMÉTAOXYPARATOLUIQUE

On l'obtient en oxydant par l'acide azotique étendu l'éther méthylparaxylénique, Cristaux fusibles à 156°. (Gerichten et Rössler,)

ÉTHER MÉTHYLORTHOXYPARATOLUIQUE $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{8}O^{6})$.

Liquide bouillant à 236°-237°. (Biedermann et Pike.)

ÉTHER MÉTHYLMÉTAOXYMÉTATOLUIQUE.

Il fond à 92°-93°. (Jacobsen.)

ÉTHER ÉTHYLMÉTAOXYPARATOLUIQUE $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{8}O^{6})$.

Cristaux fusibles à 74°-75°. (Gerichten et Rössler.)

§ III

ÉTHERS DE L'ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE

ETHER MÉTHYLIQUE $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{8}O^{6})$.

On le prépare comme l'éther éthylique. (Naquet et Louguinine.) Il fond à 47°-48°. (Zinke et Breuer.)

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^{4}H^{4}(C^{16}H^{8}O^{6})$.

On l'obtient en chauffant à 100°, en tubes scellés, pendant 12 heures, l'iodure d'éthyle avec le phénylglycolate d'argent complètement séché dans le vide ; on épuise le produit de la réaction par l'éther ; comme il est un peu souillé d'iode on le purifie par plusieurs cristallisations.

C'est un corps blanc, cristallin, fusible à 75°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. (Naquet et Louguinine.)

ACIDE MÉTHYLPHÉNYLGLYCOLIQUE $C^{16}H^{6}[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4}$.

On le prépare en chauffant le méthylate de sodium avec l'éther méthylique de l'acide phénylacétique chloré. Il se sépare une matière huileuse qui se concrète par le froid et que l'on purifie par des cristallisations dans la ligroïne. Ces cristaux sont fusibles à 71°-72°.

Ce corps forme avec les alcalis et quelques-uns des métaux proprement dits des sels bien définis et bien cristallisés.

Il forme aussi un *éther méthylique*, qui est un liquide bouillant à 246°. (Meyer et Bonner.)

ACIDE ÉTHYLPHÉNYLGLYCOLIQUE $C^{16}H^{6}[C^{4}H^{6}O^{2}]O^{4}$.

On le prépare en chauffant l'acide phénylacétique bromé avec la potasse alcoolique. Il est amorphe, ainsi que ses sels. (Körner et Radziszewski.)

ACIDE PHÉNYLPHÉNYLGLYCOLIQUE $C^{16}H^{6}[C^{12}H^{6}O^{2}]O^{4}$.

On l'obtient en chauffant le phénol potassé avec l'éther méthylique de l'acide phénylacétique chloré.

Il forme des cristaux prismatiques insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, fusibles à 108°.

Son sel de sodium cristallise avec $3H^{2}O^{2}$; il donne avec les sels solubles des métaux proprement dits des précipités amorphes. (Meyer et Boner.)

ACIDE ACÉTYLPHÉNYLGLYCOLIQUE $C^{16}H^{6}[C^{4}H^{4}O^{4}]O^{4}$.

On le prépare en chauffant, en vase clos, à 100°, pendant 24 heures, l'acide phénylglycolique avec une excès de chlorure d'acétyle, après toutefois que la réaction assez vive développée par le mélange s'est apaisée. On décompose l'excès de chlorure d'acétyle par de l'alcool, on chasse les acides chlorhydrique et acétique par évaporation, et lorsque le résidu, bien desséché, s'est pris en masse, on l'épuise par l'éther. On purifie par des cristallisations répétées les cristaux que l'éther abandonne en s'évaporant.

Il cristallise en fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 73°,5-74°. (Naquet et Louguinine.)

§ IV

ÉTHERS DES ACIDES OXYMÉSITYLÉNIQUES

L'ÉTHER MÉTHYLPARAOXYMÉSITYLÉNIQUE $C^{2}H^{2}(C^{18}H^{10}O^{6})$ est légèrement soluble dans l'eau chaude, ses cristaux fondent à 130°. (Jacobsen.)

L'ÉTHER PARAOXYMÉSITYLÉNIQUE $C^4H^4(C^{18}H^{20}O^6)$ cristallise en aiguilles longues et fines, ou en prismes très durs fusibles à 115°. (Jacobsen.)

§ V

ÉTHERS DES ACIDES HYDROCOUMARIQUES

ÉTHER ÉTHYLORTHOHYDROCOUMARIQUE ou MÉLILOTIQUE $C^4H^4(C^{18}H^{10}O^6)$.

On éthérifie par un courant d'acide chlorhydrique la solution alcoolique de l'acide ou bien on chauffe le mélilotate d'argent avec l'iodure d'éthyle.

Il cristallise en gros prismes clinorhombiques incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 34° et volatils à 275°. (Zwenger.)

ACIDE MÉTHYLORTHOHYDROCOUMARIQUE $C^{18}H^8[C^2H^4O^2]O^4$.

On l'obtient en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'acide α ou β méthylcoumarique.

Il forme des prismes soyeux, fusibles à 92°, solubles dans l'alcool bouillant. Son sel de baryum cristallise en aiguilles soyeuses. (Perkin.)

ACIDE MÉTHYLPARAHYDROCOUMARIQUE $C^{18}H^8[C^2H^4O^2]O^4$.

On traite par l'amalgame de sodium l'acide méthyloxyphénylacrylique.

Il constitue des cristaux fusibles à 101°, solubles dans l'eau bouillante. (Perkin.)

§ VI

ÉTHERS DE L'ACIDE PHLORÉTIQUE

L'**éther éthylphlorétique** $C^4H^4(C^{18}H^{10}O^6)$ et l'**éther isoamylphlorétique** $C^{10}H^{10}(C^{18}H^{10}O^6)$ ont été préparés en chauffant à 100°, en tubes scellés, l'iodure d'éthyle ou l'iodure d'amyle avec le phlorétate d'argent. Ce sont des liquides visqueux : le premier bout un peu au-dessus de 265°, le second un peu au-dessus de 290°. Leurs propriétés sont peu connues. (Hlasiwetz.)

L'**acide méthylphlorétique** $C^{18}H^8[C^2H^4O^2]O^4$ s'obtient en saponifiant par la potasse alcoolique son éther méthylique. Il constitue de gros cristaux fusibles à 105°,4, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Son sel de

baryum cristallise en écailles avec deux molécules d'eau. Traité par les agents oxydants (acide chromique), il fournit de l'acide anisique. (Körner et Corbetta.)

L'**éther méthylique** $C^2H^2(C^{18}H^8[C^2H^4O^2]O^4)$ de l'acide **méthylphlorétique** se prépare en faisant bouillir au réfrigérant ascendant une molécule d'acide phlorétique avec deux molécules d'iodure d'éthyle et un excès de potasse dissoute dans l'alcool méthylique. Il cristallise en prismes fusibles à 38° et volatils à 278°. (Körner et Corbetta.)

L'**acide éthylphlorétique** $C^{18}H^8[C^4H^6O^2]O^4$ se prépare comme le composé méthylique. Il se présente sous forme de tables analogues à celles que forme la cholestérine. Il fond à 106°,5. (Körner et Corbetta.)

§ VII

ÉTHERS DE L'ACIDE ÉTHYLOXYISOCUMINIQUE

L'**éther éthylique** $C^4H^4(C^{20}H^{12}O^6)$ cristallise en longs prismes fusibles à 72°-75°.

§ VIII

ÉTHERS DE L'ACIDE THYMOOXYCUMINIQUE

L'**éther éthylique** $C^4H^4(C^{20}H^{12}O^6)$, obtenu en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique gazeux la solution alcoolique de l'acide, cristallise en prismes fusibles à 73°-75°. (Barth.)

§ IX

ÉTHERS DE L'ACIDE PHÉNYLGLYOXYLIQUE

On les prépare : 1° en éthérifiant par un courant de gaz acide chlorhydrique la solution de l'acide dans l'alcool correspondant, chassant l'excès d'alcool par distillation, précipitant l'éther par affusion d'eau et le rectifiant ensuite après dessiccation.

2° En dissolvant dans l'alcool correspondant le cyanure de benzyle, faisant passer dans cette solution bien refroidie un courant d'acide chlorhydrique sec, et achevant l'opération comme ci-dessus. (Claisen.)

C'est ainsi que l'on a préparé les éthers suivants :

L'**éther méthylique** (C^2H^2)($C^{16}H^6O^6$) bouillant à 246°-248° sous la pression ordinaire.

L'**éther éthylique** (C^4H^4)($C^{16}H^6O^6$), liquide bouillant à 256°-257°, sous la pression ordinaire, et à 151°-154° sous la pression de 30-40 millimètres. Densité à 17°,5 = 1,121.

L'**éther propylique (normal)** (C^6H^6)($C^{16}H^6O^6$) bouillant à 174°, sous la pression de 60 millimètres; il se combine au bisulfite de soude en formant une combinaison bien cristallisée, soluble dans l'eau.

L'**éther isobutylique** (C^8H^8)($C^{16}H^6O^6$) bouillant à 170°-174°, sous la pression de 38 millimètres.

L'**éther isoamylique** ($C^{10}H^{10}$)($C^{16}H^6O^6$) bouillant à 179°-182°, sous la pression de 40 millimètres. (Claisen.)

§ X

ÉTHERS DES ACIDES COUMARIQUES

L'**éther méthylorthocoumarique** (C^2H^2)($C^{18}H^8O^6$) bout à 275°-276°; sa densité à 15° est de 1,14. (Perkin.)

§ XI

ÉTHERS DE L'ACIDE OXYPHÉNYLPROPIONIQUE

L'**éther éthylique** (C^4H^4)($C^{18}H^{10}O^6$) préparé directement par un contact prolongé de l'acide et de l'alcool, ou sous l'influence auxiliaire de l'acide chlorhydrique, est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 243°-244°; sa densité à 17°,5 est de 1,36. (Saarbach.)

IIe SECTION

ÉTHERS DES ACIDES TRIATOMIQUES, MONOBASIQUES ET DIPHÉNOLIQUES

§ 1

ÉTHERS DE L'ACIDE PROTOCATÉCHIQUE

ÉTHER MÉTHYLIQUE $(C^2H^2)(C^{14}H^6O^8)$.

Cristaux fusibles à 154°-155°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Meyer.)

ÉTHER ÉTHYLIQUE $(C^4H^4)(C^{14}H^6O^8)$.

Prismes fusibles à 134°, solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther. (Hesse.)

Ces deux éthers se préparent en éthérifiant par un courant de gaz acide chlorhydrique leur solution dans l'alcool méthylique ou éthylique.

ACIDE MÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (*méta*) $C^{14}H^4[C^2H^4O^2]O^6$.

Syn. : *Acide vanillique.*

Formation. — Cet acide prend naissance dans l'oxydation de la vanilline et de certains corps susceptibles d'engendrer cet aldéhyde tels que la coniférine, l'acétyleugénol, l'acide acétylférulique, l'éther crésylacétique.

Il prend également naissance lorsqu'on décompose incomplètement l'acide diméthylprotocatéchique ou vératrique en le chauffant à 140° en vase clos, avec de l'acide chlorhydrique étendu; ce corps se décompose en chlorure de méthyle et en un mélange de deux isomères : l'acide métylmétaprotocatéchique ou vanillique et l'acide méthylparaprotocatéchique ou isovanillique. On le sépare en mettant à profit sa plus grande solubilité dans l'eau. (Tiemann.)

Préparation. — 1. On met la vaniline en émulsion dans l'eau ou mieux dans l'acide acétique et on y ajoute graduellement, tant que le liquide se décolore, une solution, chauffée à 30° ou 40°, de permanganate de potasse à 2 ou 3 pour 100. La réaction terminée, on neutralise par la potasse, on évapore à un petit volume et on extrait par épuisement au moyen de l'éther un corps cristallisé qui est l'éther acétylique de l'acide vanillique; il ne reste plus qu'à saponifier celui-ci par la potasse alcoolique pour avoir l'acide vanillique à l'état de

sel de potasse. Le sel de potasse est à son tour décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide vanillique extrait, par l'éther, de sa solution acide. On le purifie par cristallisation. (Reimer—Mendelsohn.)

2. On verse peu à peu 50 grammes de permanganate de potassium dissous dans 2 litres d'eau à 55°-40°, dans 15 grammes d'acétyl-eugénol dissous dans 20 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On filtre, on concentre, et on traite la solution chaude par une quantité d'acide sulfurique correspondant à la quantité de potassium du permanganate employé. Par le refroidissement, on obtient une bouillie cristalline composée de longs prismes aplatis, et de fines aiguilles mates et opaques. Ces dernières sont l'acide acétylvanillique, les premiers sont l'acide acétyl-α-homovanillique. On les sépare l'un de l'autre par des cristallisations méthodiques, basées sur leur différence de solubilité dans l'eau. Il ne reste plus qu'à les saponifier par les alcalis étendus pour éliminer l'acide acétique, et pour avoir respectivement l'acide vanillique ou méthylprotocatéchique et l'acide α-homovanillique ou α-méthylhomoprotocatéchique. (Tiemann et Nagai.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes fusibles à 207°. Il est soluble dans 855 parties d'eau à 14° et dans 40 parties d'eau bouillante. Il est soluble dans l'éther, mais surtout dans l'alcool. Il se sublime sans décomposition. Ses solutions ne se colorent pas sous l'influence du perchlorure de fer.

Fondu avec la potasse, ou chauffé à 150° en vase clos, avec un excès d'acide chlorhydrique concentré étendu de son volume d'eau, il régénère l'acide protocatéchique.

Son sel de chaux soumis à la distillation sèche se décompose en acide carbonique et gaïacol ou méthylpyrocatéchine $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})$; distillé avec du formiate de chaux il fournit de la vanilline ou aldéhyde méthylprotocatéchique. (Tiemann, Reimer, Nagai, Mendelsohn.)

Les sels de l'acide vanillique sont peu connus.

Son dérivé bromé $C^{14}H^{5}Br[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4} + H^{2}O^{2}$ se prépare en traitant par la potasse le dérivé bromé de l'acide acétylméthylprotocatéchique : il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 192°-195°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. (Matsmoto.)

L'éther méthylique de cet acide ou *éther méthylvanillique* $C^{2}H^{2}(C^{14}H^{4}[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{6})$ cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 62°-63°, volatiles à 285°-287°; il est très facilement saponifiable par une solution alcaline, même étendue et froide, en alcool méthylique et acide méthylprotocatéchique. (Matsmoto.)

L'éther éthylique $C^{4}H^{4}(C^{14}H^{4}[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{6})$ ou *éther éthylvanillique* est en cristaux fusibles à 43°, volatils à 291°-293°; il possède des propriétés analogues à celles du précédent. (Tiemann et Mendelsohn.)

Tous deux se préparent en éthérifiant leur solution alcoolique par un courant d'acide chlorhydrique.

ACIDE MÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE (*para*) $C^{14}H^{4}[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{6}$.

Syn. : *Acide isovanillique.*

Formation. — Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 140°-150°, en vase clos : 1° l'acide hémipinique, qui se décompose en anhydride carbonique, chlorure de méthyle et acide paraméthylprotocatéchique (Foster et Matthiessen); 2° l'acide diméthylprotocatéchique ou vératrique qui se décompose en chlorure de méthyle et en un mélange des deux acides isomériques méta et paraméthylprotocatéchiques ou acides vanillique et isovanillique. (Tiemann.)

Il se forme également dans la distillation sèche de l'acide méthylnorhémipinique, lequel se décompose en anhydride carbonique et en acide isovanillique. (Becket et Wright.)

Préparation. — On le prépare en saponifiant par la potasse alcoolique son éther méthylique, que l'on obtient en chauffant à 150°-170° l'acide protocatéchique avec 2 molécules de potasse dissoute dans l'alcool méthylique et 2 molécules d'iodure de méthyle. (Matsmoto.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes fusibles à 250°. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais beaucoup moins soluble dans l'eau que son isomère : il se dissout seulement dans 165-170 parties d'eau à 14°, et dans 155-160 parties d'eau bouillante. Le perchlorure de fer ne colore pas ses solutions. (Matsmoto.)

Son dérivé nitré se prépare en traitant par la potasse le dérivé nitré de l'acide acétylméthylprotocatéchique qui lui correspond (Voir plus bas).

ACIDE DIMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE $C^{14}H^{2}[C^{2}H^{4}O^{2}]^{2}O^{4}$.

Syn. : *Acide vératrique.*

Il est identique avec l'acide qui existe à l'état naturel dans les semences du *Veratrum sabadilla.* (Körner.)

Préparation. — 1. On épuise les graines de *Veratrum sabadilla* au moyen d'alcool acidulé par de l'acide sulfurique; cette liqueur est additionnée d'un excès de lait de chaux et filtrée. La solution qui renferme le sel calcaire est évaporée de façon à chasser l'alcool, puis additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique et exposée dans un endroit frais. L'acide vératrique cristallise; on le purifie en le dissolvant dans l'alcool, décolorant la solution par le noir animal, puis évaporant l'alcool. (Merck.)

2. On dissout l'eugénate de méthyle dans l'acide acétique, on lui ajoute deux fois son poids de bichromate de potasse et on maintient le mélange au bain-marie pendant deux jours. La solution est étendue d'eau et agitée avec de l'éther, qui dissout l'excès de méthyleugénol et l'acide vératrique; celui-ci, à son tour, est enlevé à la solution éthérée par l'agitation de celle-ci avec une solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque. La liqueur alcaline neutralisée par un

acide donne, après concentration, un dépôt cristallin d'acide vératrique. (Grœbe et Borgemann.)

3. On le prépare aussi en oxydant le méthyleugénol en solution acétique. On émulsionne 1 partie de méthyleugénol avec 10 ou 15 parties d'eau à 80° ou à 90°, et on y fait couler, en agitant sans cesse, 3 parties et demie de permanganate de potasse dissoutes dans 20 à 30 parties d'eau chauffée à 80° ou 90°; on filtre pour séparer l'hydrate manganique déposé; on concentre et on précipite par l'acide chlorhydrique. On purifie l'acide diméthylprotocatéchique par cristallisation dans l'eau bouillante. (Tiemann et Matsmoto.)

4. On peut oxyder de même l'éther méthylcrésylique avec le permanganate de potasse. (Tiemann et Mendelsohn.)

5. On chauffe à 140°, en vase clos, 1 p. d'acide protocatéchique avec 4 p. d'iodure de méthyle et 1 p. de potasse dissoute dans l'alcool méthylique; on sépare l'iodure de potassium, on chasse l'alcool par distillation, et on fait bouillir quelques instants le résidu avec une solution alcaline faible. On neutralise ensuite par de l'acide sulfurique et on épuise avec de l'éther; enfin on fait cristalliser l'extrait éthéré dans l'eau chaude. (Kœlle et Malin.)

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles fusibles à 179° (Grœbe et Körner) à 174°-175°. (Matsmoto.) Les cristaux sont anhydres lorsqu'ils se déposent d'une solution dans l'eau bouillante, et accompagnés de H^2O^2 lorsqu'ils se déposent d'une solution effectuée au-dessous de 50°. Il est soluble dans 2100 à 2150 parties d'eau à 14°, et dans 160 à 165 parties d'eau bouillante. (Matsmoto.) Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se sublime sans décomposition.

Chauffé à 140°-150° avec l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble, comme on l'a vu plus haut, en deux acides méthylprotocatéchiques isomériques. Fondu avec de la potasse, il donne de l'acide protocatéchique. (Körner.)

Distillé avec de l'hydrate de baryte ou de chaux, il donne du vératrol ou diméthylpyrocatéchine $C^{22}H^2(C^2H^4O^2)^2$ et de l'acide carbonique. (Kœlle.)

Il forme des sels bien définis.

Son **éther méthylique** $C^2H^2(C^{14}H^2[C^2H^4O^2]^2O^4)$ cristallise en aiguilles incolores fusibles à 59°-60°, volatiles à 300°.

Son **éther éthylique** $C^4H^4(C^{14}H^2[C^2H^4O^2]^2O^4)$ cristallise de même. Il est fusible à 43°-44° et volatil à 295°-296°. (Will.)

Tous deux sont insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. On les obtient en éthérifiant par un courant de gaz acide chlorhydrique leur solution dans l'alcool correspondant. (Matsmoto.)

Acide diméthylprotocatéchique bromé $(C^{14}HBr[C^2H^4O^2]^2O^4)$ (*acide bromovératrique*).

On le prépare en traitant par l'eau bromée une solution aqueuse d'acide vératrique; il se dépose sous forme de cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 183°-184°.

Acide diméthylprotocatéchique nitré $C^{14}H[AzO^4][C^2H^4O^2]^2O^4$ (*acide nitrovératrique*).

On l'obtient en chauffant très légèrement l'acide vératrique avec de l'acide azotique peu concentré ($D = 1,25$). Il constitue de petits cristaux jaunes, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Sa solution dans l'alcool méthylique ou éthylique, traitée par un courant de gaz acide chlorhydrique, donne respectivement naissance à l'*éther méthylique* $C^2H^2(C^{18}H^9[AzO^4]O^8)$ ou à l'*éther éthylique* $C^4H^4(C^{18}H^9[AzO^4]O^8)$: ces deux dérivés sont très solubles dans l'éther et dans l'alcool, surtout bouillants ; ils cristallisent : le premier en fines aiguilles fusibles à 143°-144°, le second en prismes aplatis fusibles à 99°-100°.

Mis en solution alcoolique et traité par l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique), il fournit l'*éther éthyl-amidovératrique* $C^4H^4(C^{14}H[AzH^2][C^2H^4O^2]^2O^4)$, corps fusible à 88°-89°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide amidovératrique lui-même n'a pu être isolé.

Lorsqu'on traite par la potasse le produit de la nitration de l'acide acétylvanillique, on obtient un dérivé nitré (peu connu d'ailleurs) qui, chauffé à 110° avec 2 molécules d'iodure de méthyle et un excès de potasse dissoute dans l'alcool méthylique, fournit un *éther méthylisonitrodiméthylprotocatéchique* fusible à 127°-128°. Celui-ci, traité par la potasse, donne un acide nitrovératrique isomérique l'*acide isonitrodiméthylprotocatéchique* fusible à 200°-202°. (Matsmoto.)

ACIDE DIÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE $C^{14}H^2[C^4H^6O^2]^2O^4$.

On le prépare comme l'acide diméthylprotocatéchique. Il cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 149°. Son sel de potasse cristallise avec $^1/_2$ H^2O^2, celui de baryum avec $3H^2O^2$. (Kœlle et Malin.)

ACIDE MÉTHYLÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE ($C^{14}H^2[C^2H^4O^2][C^4H^6O^2]O^4$).

Syn. : *Acide éthylvanillique.*

Il prend naissance dans l'oxydation de l'éthylvanilline. (Tiemann.)

Préparation. — On le prépare en chauffant pendant plusieurs jours à 100° 1 p. d'éthyleugénol avec 2 p. de bichromate de potasse et 5 p. d'acide acétique, en opérant comme pour l'acide vératrique. (Wassermann.)

Propriétés. — Ses cristaux fondent à 190° (W.), à 193°-194° (T.). Il est assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Chauffé à la température de 120°-130° avec l'acide iodhydrique (à 40 pour 100), il se dédouble en iodure de méthyle, iodure d'éthyle et acide protocatéchique.

Par une réaction analogue, le propyleugénol, le butyleugénol et l'amyleugénol, soumis au même agent oxydant, donnent respectivement naissance aux acides ; *méthylpropylprotocatéchique* ($C^{14}H^2[C^2H^4O^2][C^6H^8O^2]O^4$), *méthylbutylpro-*

tocatéchique ($C^{14}H^{2}[C^{2}H^{4}O^{2}][C^{8}H^{10}O^{2}]O^{4}$) et *méthylamylprotocatéchique* ($C^{14}H^{2}[C^{2}H^{4}O^{2}][C^{10}H^{12}O^{2}]O^{4}$).

Ce sont des corps bien cristallisés et bien définis. (Cahours.)

ACIDE ACÉTYLMÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE ($C^{14}H^{2}[C^{4}H^{4}O^{4}][C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4}$).

Il existe deux isomères, correspondant terme à terme aux deux acides méthylprotocatéchiques.

1. Celui qui correspond à l'acide vanillique se prépare soit en oxydant l'acétyleugénol (c'est un terme intermédiaire de la préparation de l'acide vanillique), soit en chauffant l'acide vanillique avec l'anhydride acétique.

Il cristallise en fines aiguilles solubles à 142°. Il est peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. La potasse le saponifie facilement et le dédouble en acide acétique et acide vanillique. (Tiemann et Nagai.) Traité par le brome, il fournit un dérivé bromé $C^{14}HBr[C^{4}H^{4}O^{4}][C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4}$ insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisant en prismes fusibles à 165°-167°. (Matsmoto.)

2. Celui qui correspond à l'acide isovanillique s'obtient en chauffant cet acide avec l'anhydride acétique.

Il se présente sous forme d'écailles fusibles à 206°-207°, solubles dans les mêmes dissolvants que le précédent. (Matsmoto.)

Traité par l'acide nitrique, il fournit l'*acide acétylméthylprotocatéchique nitré* $C^{14}H^{5}[AzO^{4}][C^{4}H^{4}O^{4}][C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4}$, corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallisé en aiguilles brillantes fusibles à 168°-169°.

Ce dernier dérivé, à son tour, traité par la potasse étendue, se décompose en acide acétique et *acide nitrométhylprotocatéchique* (*para*) ou *nitroisovanillique* $C^{14}H^{3}[AzO^{4}][C^{2}H^{4}O^{2}]^{2}O^{4}$, qui cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 172°-173°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. (Tiemann et Matsmoto.)

ACIDE MÉTHYLÈNE-PROTOCATÉCHIQUE $C^{14}H^{2}[C^{2}H^{4}O^{4}]O^{4}$.

Ce n'est pas un dérivé éthéré proprement dit. Il est identique avec l'acide pipéronylique résultant de l'oxydation du pipéronal et de l'acide pipérique, ainsi que l'ont démontré Fittig et Remsen. En effet, d'une part ils ont reproduit cet acide en chauffant à 140° de l'acide protocatéchique avec de l'iodure de méthylène et de la potasse, d'autre part ils l'ont dédoublé en produits carbonés et en acide protocatéchique sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu à 170°, ou de l'eau à 210°. (Voir *Acide pipéronylique.*)

ACIDE ÉTHYLNÉE-PROTOCATÉCHIQUE $C^{14}H^{2}[C^{4}H^{6}O^{4}]O^{4}$.

Préparation. — On chauffe à 100°, pendant 5 à 6 heures, en tubes scellés, 10 gr. de bromure d'éthylène avec 3gr,5 d'acide protocatéchique et 4gr,5 de potasse solide. Le produit brut est épuisé par l'alcool bouillant; l'alcool est chassé par distillation et le résidu repris par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. La solution aqueuse qui renferme l'acide libre est épuisée par de l'éther que l'on évapore ensuite. Ce nouveau résidu est purifié par des cristallisations dans l'alcool bouillant, en présence de noir animal.

Propriétés. — Cet acide est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, très peu soluble dans l'eau froide. Il cristallise en petits prismes brillants fusibles à 133° et sublimables sans décomposition. Ses solutions ne sont pas colorées par le perchlorure de fer.

Les sels de baryum et de calcium cristallisent avec une molécule d'eau.

Il forme un *éther éthylique* $C^4H^4(C^{14}H^2[C^4H^6O^4]O^4$ cristallisé en prismes fusibles à 27°-28°. (Fittig et Macalpine.)

Citons encore comme éthers d'autres acides dioxybenzoïques.

§ II

L'éther éthyloxysalicylique ou **éthylgentisique** $C^4H^4(C^{14}H^6O^8)$.

Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il distille avec la vapeur d'eau. Ses cristaux fondent à 78°. (Liechti.)

§ III

L'éther éthylrésorcylique $C^4H^4(C^{14}H^6O^8)$: longs prismes fusibles vers 100°. (Barth et Senhofer.)

§ IV

L'éther éthylique de l'acide homooxysalicylique $C^4H^4(C^{16}H^8O^8)$: corps fusible à 97°-98°.

Ces trois éthers se préparent comme leurs analogues en éthérifiant par un courant d'acide chlorhydrique leur solution dans l'alcool éthylique.

§ V

ÉTHERS DE L'ACIDE α-HOMOPROTOCATÉCHIQUE

ACIDE MÉTHYLHOMOPROTOCATÉCHIQUE $C^{16}H^6[C^2H^4O^2]O^6$.

Syn. : *Acide α-homovanillique.*

On l'obtient en décomposant par la potasse l'acide acétylméthylprotocatéchique : celui-ci se dédouble en acide acétique et acide α-homovanillique. Il se forme aussi en même temps que l'acide vanillique, lorsqu'on sursature par un alcali, avant de les évaporer, les produits de l'oxydation de l'acétyleugénol.

Il cristallise en prismes à six pans fusibles à 142°-143°. Il est très soluble

dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans 145-150 parties d'eau à 14° et dans 5 parties d'eau bouillante. Soumis à la distillation sèche avec de la chaux, il se décompose en acide carbonique et créosol. Chauffé avec l'acide chlorhydrique étendu, il se dédouble en chlorure de méthyle et acide α-homoprotocatéchique. (Tiemann et Nagai.)

ACIDE DIMÉTHYLHOMOPROTOCATÉCHIQUE $C^{16}H^{4}[C^{2}H^{4}O^{2}]^{2}O^{4}$.

Syn. : *Acide α-homovératrique.*

On l'obtient en chauffant à 140° l'acide α-homovanillique avec de la potasse et de l'iodure de méthyle.

Petits cristaux fusibles à 98°-99° lorsqu'ils ont été bien déshydratés par une longue exposition dans le vide sec. (Tiemann et Matsmoto.)

ACIDE ACÉTYLMÉTHYLHOMOPROTOCATÉCHIQUE $C^{16}H^{4}[C^{4}H^{4}O^{4}][C^{2}H^{4}O^{2}]O^{4}$.

Syn. : *Acide acétyl-α-homovanillique.*

Cet acide prend naissance en même temps que l'acide vanillique, dans l'oxydation de l'acétyleugénol par le permanganate de potasse. On conduit l'opération de la même façon (voir acide vanillique); seulement on évapore sans ajouter de potasse. On décompose par de l'acide sulfurique les sels formés et on continue comme il a été dit précédemment.

Il cristallise en prismes aplatis, fusibles à 140°-142°. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide acétylvanillique : il se dissout à 14° dans 650 à 700 parties d'eau et dans 11 à 12 parties de ce véhicule à 100°. (Tiemann et Nagai.)

ACIDE DIACÉTYLHOMOPROTOCATÉCHIQUE $C^{16}H^{4}[C^{4}H^{4}O^{4}]^{2}O^{4}$.

On le prépare en chauffant l'acide avec l'anhydride acétique. Il forme des cristaux microscopiques, fusibles à 89°-90°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Nagai.)

§ VI

ÉTHERS DE L'ACIDE ORSELLIQUE

Les éthers de l'acide orsellique ont été étudiés principalement par Hesse et par Stenhouse. Ceux qu'il forme avec l'érythrite existent à l'état naturel dans la plupart des lichens à orseille.

ÉTHER MÉTHYLIQUE $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{8}O^{8})$.

On le prépare comme l'éther éthylique. Il cristallise en fines aiguilles solubles dans les solutions alcalines d'où les alcalis le précipitent.

Son dérivé bibromé $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{6}Br^{2}O^{8})$ et son dérivé biiodé $C^{2}H^{2}(C^{16}H^{6}I^{2}O^{8})$ se

préparent comme les dérivés éthyliques correspondants; ils forment des cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone. (Stenhouse.)

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{16}H^8O^8)$.

Préparation. — Ce corps prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'érythrine (érythrite diorsellique), avec de l'alcool absolu ; il se forme en même temps de la picroérythrine (érythrite monoorsellique) résultant d'un dédoublement incomplet de l'érythrine.

On fait bouillir pendant 5 heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, de l'érythrine bien desséchée avec de l'alcool absolu. On chasse ensuite l'alcool par distillation, et après avoir fait bouillir le résidu visqueux avec de l'eau, on le dessèche à 100° et on le traite par la benzine bouillante.

La benzine laisse l'érythrite diorsellique ainsi que l'érythrite monoorsellique et ne dissout que l'éther éthylorsellique, qu'elle abandonne en partie par refroidissement, en partie par évaporation, sous forme de cristaux volumineux qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. (Stenhouse.)

On peut remplacer dans cette opération l'érythrine par l'acide orsellique (Hesse) ou l'acide lécanorique (Kane), l'éthérification est accélérée, dans ce cas, par un courant de gaz acide chlorhydrique.

Propriétés. — Il cristallise en écailles minces, fusibles à 132°. (Hesse.) Il est sublimable sans altération. Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, ainsi que dans les solutions alcalines d'où les acides le précipitent.

Dérivés chlorés, bromés, iodés. — Mis en solution éthérée et traité par un courant de chlore, il se transforme en un dérivé bichloré $C^4H^4(C^{16}H^6Cl^2O^8)$ soluble seulement dans l'éther et dans l'alcool bouillant, et cristallisé en prismes fusibles à 162°. (Hesse.)

Traité de même par le brome, il fournit un dérivé bibromé $C^4H^4(C^{16}H^6Br^2O^8)$ analogue par ses propriétés au dérivé bichloré, et fusible à 144°. (Hesse.)

Sa solution aqueuse, traitée par une solution étendue de chlorure d'iode, donne un précipité qu'on lave à l'eau froide et qu'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone : c'est un dérivé biiodé $C^4H^4(C^{16}H^6I^2O^8)$, analogue aux deux précédents, mais moins stable, car il se décompose avant de fondre. (Stenhouse.)

ÉTHER AMYLIQUE $C^{10}H^{10}(C^{16}H^8O^8)$.

On l'obtient comme les deux éthers précédents, en faisant bouillir l'alcool isoamylique avec l'érythrine, ou l'acide orsellique, ou l'acide lécanorique (anhydride orsellique). Le produit obtenu doit être purifié par dissolution dans l'éther additionné d'un peu de carbonate de soude et de noir animal. La liqueur éthérée, filtrée et évaporée, l'abandonne sous forme de cristaux blancs, prisma-

tiques, fusibles vers 76°, peu solubles dans l'eau froide ou chaude, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Hesse.)

Il donne, dans les mêmes conditions que l'éther éthylique, un dérivé bibromé $C^{10}H^{10}(C^{16}H^{6}Br^{2}O^{8})$ qui cristallise en prismes blancs fusibles à 75°,8, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. (Hesse.)

ÉRYTHRITE DIORSELLIQUE $C^{8}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{16}H^{8}O^{8})^{2}$.

Syn. : *Érythrine. — Éther érythrique*

Cette substance existe à l'état naturel dans la plupart des lichens à orseille, et principalement dans les *Rocella tinctoria*, *Rocella Montagnei*, *Rocella fuciformis*. Elle a été découverte par Heeren, étudiée par Schuncke et surtout par Hesse, Stenhouse et de Luynes. C'est ce dernier qui, par l'étude de ses produits de dédoublement, et notamment de l'érythrite, a fixé définitivement sa constitution.

Préparation. — On fait macérer pendant une demi-heure les lichens avec un lait de chaux; on filtre et on acidule le liquide par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'érythrine dissoute par la chaux. On peut remplacer l'acide chlorhydrique par un courant d'acide carbonique. (Stenhouse.)

D'après Hesse, l'emploi de l'acide chlorhydrique est à rejeter et l'on obtient une érythrine beaucoup plus pure de la façon suivante. On fait passer dans la solution calcique d'érythrine obtenue comme ci-dessus, un courant d'acide carbonique, qui précipite l'érythrine et du carbonate de chaux. Le précipité est exprimé et épuisé par l'alcool chaud; ensuite la solution alcoolique est agitée avec du noir animal, filtrée et additionnée d'eau jusqu'à production d'un trouble persistant; l'érythrine cristallise par refroidissement. (Hesse.)

Le rendement est de 10 à 12 pour 100.

Propriétés. — L'érythrite diorsellique ou érythrine cristallise, par refroidissement de sa solution alcoolique chaude, en aiguilles brillantes groupées autour d'un centre commun; précipitée de cette solution par l'eau, elle présente un aspect gélatineux. Les cristaux d'érythrine, séchés à l'air, renferment 3HO qu'ils perdent à 100° sans se décomposer; ainsi desséchés, ils fondent à 137°-138°. L'érythrine est presque insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool surtout à chaud; elle est également très peu soluble dans l'éther (1 p. dans 328 p. d'éther à 20°) et dans l'eau bouillante (1 p. dans 240 p. d'eau à 100°). Les alcalis la dissolvent, les acides faibles ou les acides minéraux étendus la précipitent de cette dissolution. (Hesse.)

Une ébullition prolongée avec l'eau la dédouble en acide orsellique et érythryte monoorsellique (picroérythrine); avec les alcools méthylique, éthylique, amylique, on observe le même dédoublement et l'acide orsellique devenu libre se combine à l'alcool pour former l'éther orsellique correspondant; le phénomène est particulièrement net avec l'alcool amylique.

Chauffée pendant longtemps à 100° avec les oxydes alcalino-terreux, elle subit un dédoublement plus profond en érythrite et acide orsellique; ce dédoublement est rapide lorsqu'on opère en autoclave (voir préparation de l'érythrite)

et l'acide orsellique lui-même se dédouble en orcine et acide carbonique. L'érythrine chauffée avec l'acide iodhydrique donne de l'iodure de butylène ; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, et colore, étant en dissolution dans l'alcool, les persels de fer en rouge pourpre ; elle ne réduit pas le chlorure d'or.

Dissoute dans l'éther aqueux et traitée par le brome, elle donne l'érythrine tétrabromée $C^{40}H^{18}Br^4O^{20} + 3HO$ que l'alcool bouillant décompose en éther éthylorsellique et picro-érythrine bromée, matière résineuse amorphe dont la composition n'est pas bien connue.

ÉRYTHRITE MONOORSELLIQUE $C^8H^2(H^2O^2)^3(C^{16}H^8O^8)$.

Syn. : *Picro-érythrine*.

Elle prend naissance par suite de la saponification incomplète de l'érythrine ou érythrite diorsellique sous l'influence de l'eau bouillante, de la chaux, de la baryte, des alcools bouillants et principalement de l'alcool isoamylique, probablement à cause de son point d'ébullition élevé.

Préparation. — 1. On fait bouillir l'érythrine avec de l'eau jusqu'à ce que la dissolution soit complète ; on évapore et on obtient une masse brune visqueuse qui, après plusieurs traitements par l'eau froide, laisse la picro-érythrine à l'état pur. (Schunck — Stenhouse.)

2. On fait bouillir l'érythrine avec l'alcool amylique ; la réaction achevée, on chasse l'alcool amylique par distillation, on précipite le résidu par de l'eau à 40°-50°, et on filtre à cette température sur un filtre préalablement humecté qui ne laisse passer que la solution aqueuse ; celle-ci laisse déposer par refroidissement des prismes blancs et soyeux de pricro-érythrine contenant 3 molécules d'eau de cristallisation. (Hesse.)

Propriétés. — L'érythrite monoorsellique est en cristaux blancs, efflorescents, fusibles à 157°-158°, ayant pour composition $C^8H^2(H^2O^2)^3(C^{16}H^8O^8)+3H^2O^2$. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. L'eau, les alcools à l'ébullition ne l'altèrent pas ; les alcalis lui font subir les mêmes dédoublements qu'à l'érythrine ; le brome la transforme en picro-érythrine bromée (voy. plus haut). Elle précipite le sous-acétate de plomb ; elle réduit le bichlorure d'or et l'azotate d'argent ammoniacal ; elle colore le perchlorure de fer en rouge violet. Chauffée avec précaution, elle donne un sublimé d'orcine. (Hesse.)

D'après Menschutkine et Lamparter, le lichen de Valparaiso et certaines variétés rabougries de *Rocella fubiformis* renferment une substance qui offre la composition d'un homologue de l'érythrine : ils l'ont appelée β-érythrine. Celle-ci fournit dans les mêmes conditions que l'érythrine un dérivé qu'ils ont appelé par analogie β-picro-érythrine.

β-ÉRYTHRINE $C^{42}H^{24}O^{20}$.

On la prépare comme l'érythrine. (Voir *Érythrite diorsellique* ou *Érythrine.*)

La β-érythrine cristallise avec une molécule d'eau; elle est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau tiède, l'alcool et l'éther; elle fond à 115°-116°. L'eau bouillante et l'alcool bouillant la dédoublent en β-picro-érythrine et en acide orsellique ou éther orsellique.

Elle paraît être un composé mixte renfermant de l'érythrite unie à de l'acide orsellique $C^{16}H^{8}O^{8}$ et à un homologue de cet acide, l'acide éverninique ou son isomère $C^{18}H^{10}O^{8}$. On pourrait donc écrire :

$$C^{52}H^{24}O^{20} = C^{8}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{16}H^{8}O^{8})(C^{18}H^{10}O^{8}).$$

(Menschutkine — Lamparter.)

β-PICROÉRYTHRINE $C^{26}H^{16}O^{12}$.

On l'obtient en faisant bouillir pendant quatre ou cinq heures, au réfrigérant ascendant, la β-érythrine avec de l'alcool ; on distille celui-ci et on dissout le résidu dans l'eau chaude ; on agite avec du noir animal et on filtre. Par refroidissement il se dépose des cristaux d'orsellate d'éthyle ; les eaux-mères évaporées donnent des cristaux de β-picro-érythrine qu'on lave à l'éther et qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Elle cristallise sans eau. (Menschutkine.)

Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Bouillie avec l'eau de baryte elle donne du carbonate de baryte, de l'érythrite et de la β-orcine $C^{16}H^{10}O^{4}$ homologue de l'orcine $C^{14}H^{8}O^{4}$, qui fournit dans les mêmes conditions la picro-érythrine ordinaire. (Menschutkine.)

Menschutkine la considère comme de l'érythrite dans laquelle deux molécules d'eau seraient remplacées par un acide diatomique $C^{18}H^{10}O^{8}$ (acide éverninique ou son isomère) : sa constitution s'exprimerait alors ainsi : $C^{26}H^{16}O^{12} = C^{8}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(C^{18}H^{10}O^{8})$.

§ VII

ÉTHERS DE L'ACIDE HYDROCAFÉIQUE

ACIDE METHYLHYDROCAFÉIQUE $C^{18}H^{8}[C^{2}H^{4}O^{2}]O^{6}$.

Syn. : *Acide hydroférulique.*

Il se forme lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium l'acide férulique.

Il cristallise en aiguilles microscopiques fusibles à 89°-90°, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Son isomère prend naissance de la même façon par hydrogénation de l'acide isoférulique. Il fond à 146°. (Tiemann et Nagai.)

ACIDE DIMÉTHYLHYDROCAFÉIQUE $C^{18}H^{8}[C^{2}H^{4}O^{2}]^{2}O^{4}$.

Il prend naissance dans l'hydrogénation de l'acide diméthylcaféique effectuée sous l'influence de l'amalgame de sodium. Il cristallise avec de l'eau qu'il perd par une évaporation prolongée dans le vide sec ; dans ces conditions il fond à 96°-97°. (Tiemann et Nagai.)

Ces deux corps ne sont probablement pas des éthers proprement dits, mais des dérivés méthylé et diméthylé de substitution.

§ VIII

ÉTHERS DE L'ACIDE PHÉNYLGLYCÉRIQUE

ÉTHER MÉTHYLDIBENZOIQUE $C^{2}H^{2}(C^{18}H^{6}[C^{14}H^{6}O^{4}]^{2}O^{4})$.

On le prépare en chauffant le benzoate d'argent avec l'éther méthylique de l'acide phényldibromopropionique en présence de toluène.

Cristaux monocliniques fusibles à 115°.

ÉTHER ÉTHYLDIBENZOIQUE $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{6}[C^{14}H^{6}O^{4}]^{2}O^{4})$.

On le prépare : soit comme l'éther méthylique, soit en traitant l'acide phénylglycérique par le chlorure de benzoïle, puis, après le dégagement d'acide chlorhydrique terminé, ajoutant de l'alcool et faisant passer dans le mélange un courant de gaz acide chlorhydrique.

Il cristallise en prismes monocliniques fusibles à 109°. (Anschütz et Kinnicutt.)

III° SECTION

ÉTHERS DES ACIDES-PHÉNOLS TRIATOMIQUES, BIBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES

§ I

ÉTHERS DES ACIDES OXYPHTALIQUES

ÉTHER DIMÉTHYL-α-OXYISOPHTALIQUE $(C^{2}H^{2})^{2}(C^{16}H^{6}O^{10})$; aiguilles aplaties, fusibles à 96°.

ÉTHER DIÉTHYL-α-OXYISOPHTALIQUE $(C^4H^4)^2(C^{16}H^6O^{10})$; cristaux aiguillés, fusibles à 52°.

ÉTHER DIMÉTHYL-β-OXYISOPHTALIQUE $(C^2H^2)^2(C^{16}H^6O^{10})$; fines aiguilles, fusibles à 159°-160°.

ÉTHER DIÉTHYL-β-OXYISOPHTALIQUE $(C^4H^4)^2(C^{16}H^6O^{10})$; prismes monocliniques, fusibles à 103°. (Jacobsen.)

ÉTHER DIMÉTHYL-OXYTÉRÉPHTALIQUE $(C^2H^2)^2(C^{16}H^6O^{10})$; aiguilles soyeuses, fusibles à 94°. (Burkardt.)

Tous ces éthers se préparent en saturant d'acide chlorhydrique une solution de l'acide dans l'alcool correspondant : une partie de l'éther cristallise spontanément par le repos ; l'autre partie est précipitée par l'eau. Ils sont solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, les alcalis étendus.

ÉTHER DIMÉTHYL-ACÉTYL-OXYTÉRÉPHTALIQUE $(C^2H^2)^2(C^{16}H^4[C^4H^4O^4]O^8)$.

On l'obtient en chauffant à 100° le chlorure d'acétyle avec l'éther diméthyloxytéréphtalique ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool absolu. Il cristallise en aiguilles agglomérées fusibles à 76°. (Burkhardt.)

§ II

ÉTHERS DES ACIDES OXYUVITIQUES

On les prépare en éthérifiant leur solution alcoolique par un courant d'acide chlorhydrique, ou en chauffant le sel d'argent avec un iodure alcoolique.

ÉTHER DIMÉTHYL-α-OXYUVITIQUE $(C^2H^2)^2C^{18}H^8O^{10}$; longues aiguilles, insolubles dans l'eau, fusibles à 128°-130°.

ÉTHER DIMÉTHYL-β-OXYUVITIQUE $(C^2H^2)^2C^{18}H^8O^{10}$; aiguilles fusibles à 79°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, volatiles dans un courant de vapeur d'eau. (Jacobsen.)

ÉTHER DIMÉTHYL-MÉTA-OXYUVITIQUE $(C^2H^2)^2C^{18}H^8O^{10}$; prismes jaunâtres, fusibles à 108°, sublimables sans décomposition. (Oppenheim et Pfaff.)

§ III

ÉTHERS DES ACIDES BENZOÏLPHTALIQUES

ÉTHER DIMÉTHYL-BENZOILISOPHTALIQUE $(C^2H^2)^2C^{30}H^{10}O^{10}$; cristaux fusibles à 117°-118°.

ÉTHER DIÉTHYL-BENZOILISOPHTALIQUE $(C^4H^4)^2C^{30}H^{10}O^{10}$; fines aiguilles fusibles à 95°, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et dans le chloroforme.

ÉTHER DIMÉTHYL-BENZOILTÉRÉPHTALIQUE $(C^2H^2)^2C^{30}H^{10}O^{10}$; aiguilles fusibles à 100°-101°.

ÉTHER DIÉTHYL-BENZOILTÉRÉPHTALIQUE $(C^4H^4)^2C^{30}H^{10}O^{10}$; prismes quadratiques, fusibles à 100°-101°.

Ces éthers se préparent comme ceux des acides oxyuvitiques. (Zincke — Weber.)

§ IV

ÉTHERS DE L'ACIDE PULVIQUE

ÉTHER MONOMÉTHYLPULVIQUE $(C^2H^2)(C^{36}H^{12}O^{10})$.

Syn. : *Acide vulpique*.

Il existe à l'état naturel dans le *Cetraria Vulpina* [*Lichen vulpinus* (Linné), *Cornicularia vulpina* (De Candolle)], où il a été découvert par Bébert[1], qui lui donna le nom d'acide vulpique. Gerhardt l'avait identifié avec l'acide chrysophanique; mais sa véritable nature a été reconnue par Möller et Strecker. Le principe colorant découvert par Stein dans le *Parmelia parietina* et appelé par lui chrysopicrine, fut reconnu d'abord par Bolley et Kinkelin, puis par Stein lui-même, comme identique avec l'acide vulpique de Möller et Strecker.

Extraction. — On fait macérer le *Cetraria vulpina* dans 20 fois son poids d'eau tiède; on y ajoute un lait de chaux et on filtre au bout de six heures environ; le résidu est soumis à un traitement semblable. Les liqueurs filtrées sont réunies et saturées par de l'acide chlorhydrique. Elles laissent déposer un précipité floconneux que l'on purifie en le faisant recristalliser dans l'éther ou dans l'alcool absolu bouillant. (Möller et Strecker.)

1. Rapport fait à la Société de pharmacie de Paris, par Robiquet et Blondeau. *J. de pharm.*, t. XVII, p. 696 (1831).
Ce lichen est très abondant dans les forêts de l'Ausbourg, au bas du mont Cenis, et au petit Saint-Bernard, ainsi qu'en Norwége où on l'emploie mélangé à la noix vomique pour empoisonner les loups.

Préparation. — On peut le préparer synthétiquement en chauffant l'anhydride pulvique avec une solution de potasse dans l'alcool méthylique et en saturant ensuite par l'acide chlorhydrique. (Spiegel.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes clinorhombiques d'un jaune de soufre. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant (1 p. se dissout dans 88 p. d'alcool bouillant); il est soluble surtout dans l'éther et dans le chloroforme. Il fond à 148° (Spiegel); chauffé vers 200°, il se décompose en alcool méthylique et anhydride pulvique.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau de chaux, il se décompose en alcool méthylique et acide pulvique; avec l'eau de baryte saturée à chaud, en alcool méthylique, acide oxalique et acide phénylacétique ou α-toluique; avec la potasse aqueuse ($D = 1{,}1$), en alcool méthylique, anhydride carbonique et acide oxytoluique.

Les sels de potasse et d'ammoniaque cristallisent avec H^2O^2, celui de baryum avec $7H^2O^2$; ce sont des cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. (Möller et Strecker.)

ÉTHER DIMÉTHYLIQUE $(C^2H^2)^2C^{36}H^{12}O^{10}$.

On le prépare en chauffant le pulvate neutre d'argent avec l'iodure de méthyle.

Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 158°-159°. (Spiegel.)

ÉTHER MÉTHYLACÉTYLIQUE $C^2H^2(C^{36}H^{10}[C^4H^4O^4]O^8)$.

On l'obtient en chauffant l'éther monométhylique (acide vulpique) avec l'anhydride acétique; on lave le produit brut avec une solution alcaline et on fait recristalliser dans l'alcool.

Ses cristaux fondent à 156°. (Spiegel.)

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{36}H^{12}O^{10})$.

On chauffe l'anhydride pulvique avec une solution de potasse dans l'alcool éthylique absolu; on sature ensuite par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool en tables jaunes fusibles à 127°-128°. (Spiegel.)

IVe SECTION

ÉTHERS DES ACIDES-PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES, TRIBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES

ÉTHERS DE L'ACIDE OXYTRIMÉSIQUE

ÉTHER TRIÉTHYLIQUE $(C^4H^4)^3C^{18}H^6O^{14}$.

On éthérifie la solution alcoolique de l'acide oxytrimésique par un courant d'acide chlorhydrique; on neutralise par le carbonate de soude et on fait recristalliser les cristaux dans l'alcool.

Il cristallise en longs prismes incolores, fusibles à 84°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il forme un sel de sodium $(C^4H^4)^3C^{18}H^5NaO^{14}$. (Ost. — Jacobsen.)

Ve SECTION

ÉTHERS DES ACIDES-PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES, MONOBASIQUES ET TRIPHÉNOLIQUES

ÉTHERS DE L'ACIDE GALLIQUE

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{14}H^6O^{10}) + 5HO$.

Préparation. — On dissout l'acide gallique dans 4 fois son poids d'alcool à 86 %, et on y fait passer jusqu'à refus un courant de gaz acide chlorhydrique sec; le liquide brut est évaporé au bain-marie à siccité; le résidu est repris par 5 ou 6 fois son poids d'eau bouillante et saturé par du carbonate de chaux. Le liquide filtré laisse déposer par refroidissement de longues aiguilles d'éther éthylgallique; comme les eaux mères en renferment encore une certaine quantité, on les évapore à siccité et on épuise le résidu par l'éther, qu'on évapore ensuite. Les cristaux sont réunis et purifiés par cristallisation dans l'éther, afin de séparer une petite quantité de gallate de chaux qu'ils pourraient avoir entraînée. (Grimaux.)

Propriétés. — Il cristallise en prismes obliques à base rhombe, accompagnés de 3 équivalents d'eau qu'ils perdent à 100°; leur point de fusion à l'état anhydre ou hydraté n'est pas exactement connu; ils sont peu solubles dans l'eau froide et dans le chloroforme chaud ou froid, très solubles dans l'eau et l'éther; ils cristallisent anhydres de leur solution chloroformique bouillante. Les alcalis le décomposent facilement même à froid.

Lorsqu'on ajoute à une solution chaude d'éther éthylgallique une solution concentrée de carbonate de soude, il se forme par refroidissement un précipité cristallin insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. C'est un sel de soude; il se décompose avant de fondre; une ébullition prolongée avec l'eau le transforme en ellagate acide de sodium.

Il donne d'autres sels que l'on obtient en précipitant les solutions salines par son sel de soude, mais ces précipités n'ont pas une composition constante. (Grimaux, Schiff, Ernst et Zwenger.)

ÉTHER ISOAMYLIQUE $C^{10}H^{10}(C^{14}H^{6}O^{10})$.

On le prépare comme l'éther éthylique.

Il constitue de fines aiguilles soyeuses, fusibles à 139°. Il est peu soluble dans l'eau et le chloroforme froids, très soluble dans ces liquides bouillants ainsi que dans l'éther et dans l'alcool froids. Il se comporte avec les alcalis comme l'éther éthylgallique. (Ernst et Zwenger.)

ÉTHER SULFURIQUE ACIDE.

En faisant agir du pyrosulfate de potassium sur une solution alcoolique alcaline d'acide gallique, on obtient, suivant la méthode générale indiquée par Bauman, le sel de potassium d'un éther sulfurique acide formé aux dépens de la fonction phénolique de l'acide gallique. Ce sel a pour formule $C^{14}H^{4}[S^{2}K^{2}O^{8}]O^{8}$. Il cristallise en fines aiguilles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. (Bauman.)

ÉTHER TRIACÉTIQUE $C^{14}[C^{4}H^{4}O^{4}]^{3}O^{4}$.

On le prépare en chauffant à 100°, pendant plusieurs heures, l'acide gallique avec le chlorure d'acétyle.

Il forme de petits cristaux solubles seulement dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 170°, mais en se décomposant dès cette température. (Schiff.)

ÉTHER ÉTHYLTRIACÉTIQUE $C^{4}H^{4}(C^{14}[C^{4}H^{4}O^{4}]^{3}O^{4})$.

On l'obtient en chauffant l'éther éthylgallique avec l'anhydride acétique.

C'est un liquide huileux, visqueux, qui, au bout d'un temps fort long, se prend en cristaux insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. (Schiff.)

ÉTHER TRIBENZOIQUE $C^{14}[C^{14}H^{6}O^{4}]^{3}O^{4}$.

On le prépare comme le dérivé triacétique, au moyen du chlorure de ben-

zoïle. C'est une matière d'apparence résineuse sans caractères bien définis. (Schiff.)

On considère actuellement le tannin comme formé par l'union de deux molécules d'acide gallique avec élimination d'une molécule d'eau, et par conséquent comme un éther gallique. Mais il rentre plutôt dans la catégorie des anhydrides analogues à l'anhydride acétique.

Pour son histoire chimique, se reporter aux *Acides* et aux *Alcools*, où il a été déjà traité. (Voir *Encyclopédie chimique*, *Alcools*, page 769.)

VIe SECTION

ETHERS DES ACIDES-PHÉNOLS PENTATOMIQUES, MONOBASIQUES ET TÉTRAPHÉNOLIQUES

On ne connaît dans cette classe que les deux dérivés suivants de l'acide quinique.

ÉTHER ÉTHYLQUINIQUE $C^4H^4(C^{14}H^{12}O^{12})$.

Ce corps est peu connu. En chauffant l'iodure d'éthyle avec le quinate d'argent, on obtient, après épuisement par l'éther, un liquide jaune, visqueux à la température ordinaire et qui paraît être l'éther éthylquinique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il distille à 240°-250°, dans un courant de gaz inerte en se décomposant partiellement. (Hesse.)

ÉTHER ÉTHYLTÉTRACÉTYLQUINIQUE $C^4H^4(C^{14}H^4[C^4H^4O^4]^4O^4)$.

On chauffe pendant 2 ou 3 heures, dans un appareil à reflux, un mélange d'éther éthylquinique et d'anhydride acétique employé en excès.

Il cristallise en lamelles blanches, fusibles à 135° et sublimables sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther chauds. (Fittig et Hildebrand.)

CHAPITRE XIV

ÉTHERS DES ACIDES-ALDÉHYDES

§ 1

ÉTHERS DE L'ACIDE GLYOXYLIQUE

Nous avons exposé précédemment (voy. p. 728) les deux opinions qui partagent les chimistes relativement à la formule et à la constitution de l'acide glyoxylique, et nous avons décrit les dérivés éthyliques qui l'avaient fait considérer par certains d'entre eux comme un acide triatomique, monobasique et dialcoolique ayant pour formule $C^4H^4O^8$. L'éther éthylique de l'acide diéthylglyoxylique qui prend naissance, il est vrai, par les procédés ordinaires d'éthérification, prend aussi naissance par l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique sur une solution d'acide cyanhydrique dans l'alcool éthylique absolu :

$$5C^4H^6O^2 + 2C^2AzH + 4HCl = C^4H^4(C^4[C^4H^6O^2]^2O^4) + 2C^4H^5Cl + 2AzH^4Cl + H^2O^2.$$

L'éther butylique de l'acide dibutylglyoxylique, liquide bouillant à 250°-252°, ne se forme qu'à l'aide de cette réaction détournée, action de l'acide chlorhydrique sur une solution d'acide cyanhydrique dans l'alcool isobutylique absolu :

$$5C^8H^{10}O^2 + 2C^2AzH + 4HCl = C^8H^8(C^4[C^8H^{10}O^2]^2O^4) + 2C^8H^9Cl + 2AzH^4Cl + H^2O^2;$$

de sorte que l'on serait tenté de croire que ces deux composés ne sont pas des éthers proprement dits.

Si l'on admet au contraire que l'acide glyoxylique possède la formule $C^4H^2O^6$ et la constitution d'un acide-aldéhyde, il doit être rangé en tête des acides de cette classe. Mais on ne connaît aucun dérivé éthéré répondant à un acide glyoxylique de cette formule. (Schreiber. — Pinner et Klein.)

§ II

ÉTHERS DE L'ACIDE PYRUVIQUE

On connaît seulement :

L'éther méthylique $C^2H^2(C^6H^4O^6)$, préparé en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le pyruvate d'argent. C'est un liquide bouillant à 134°-137°. Sa densité est de 1,154. (Oppenheim.)

La **pyruvine de la glycérine** $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^6H^4O^6)$, que l'on obtient lorsqu'on chauffe l'acide tartrique avec la glycérine à la température de 200°. On recueille les cristaux qui se forment dans le col de la cornue où l'on opère.

Ce corps fond à 78° et bout à 242°. Il se dissout dans l'eau en se décomposant ; son meilleur dissolvant est dans le chloroforme. (Schlagdenhaufen.)

§ III

ÉTHERS DES ACIDES BENZOÏLBENZOÏQUES

1. ÉTHER MÉTHYLORTHOBENZOILBENZOIQUE $C^2H^2(C^{28}H^{10}O^6)$. Prismes rhombiques fusibles à 52°.

ÉTHER ÉTHYLORTHOBENZOILBENZOIQUE $C^4H^4(C^{28}H^{10}O^6)$. Rhomboèdres fusibles à 58°.

2. ÉTHER MÉTHYLPARABENZOILBENZOIQUE. Il cristallise en écailles fusibles à 107°, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que le dérivé ortho.

ÉTHER ÉTHYLPARABENZOILBENZOIQUE. Il est en prismes monocliniques, fusibles à 52°.

(Plaskuda.)

§ IV

ÉTHERS DE L'ACIDE TOLUYLBENZOIQUE

ÉTHER MÉTHYLIQUE $C^2H^2(C^{30}H^{12}O^6)$. Prismes courts, fusibles à 53°.

ETHER ÉTHYLIQUE $C^4H^4(C^{30}H^{12}O^6)$; lames minces, fusibles, à 68°-69°.

Ces deux éthers ne distillent qu'en se décomposant partiellement.
(Friedel et Crafts.)

Citons encore quelques éthers d'acides-phénols à fonction aldéhydique ou kétonique.

§ V

Éther diéthyl-uvitique $(C^4H^4)^2C^{18}H^8O^8$; cristaux fusibles à 35°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.
(Fittig et Furstenbach.)

§ VI

Éther diméthyl-xylène-dicarbonique $(C^2H^2)^2C^{20}H^{10}O^8$, fusible à 56°,5-57°.

Éther diéthyl-xylène-dicarbonique $(C^4H^4)^2C^{20}H^{10}O^8$, fusible à 57°,5-58°.
(Klippert.)

§ VII

Éther éthyl-benzylmalonique (voir Éther éthylmalonique).

Éther éthyl-méthylbenzylmalonique (voir Éther éthylmalonique).

§ VIII

Éther éthyl-pipérique $(C^4H^4)C^{24}H^{10}O^8$, fusible à 77°. (Fittig et Mieleck.)

§ IX

Éther diméthyl-naphtalique $(C^2H^2)^2C^{24}H^8O^8$; prismes fusibles à 102°-103°. (Behr et Dorp.)

§ X

Éther diéthyl-diphényldicarbonique $(C^4H^4)^2C^{28}H^{10}O^8$, fusible à 112°. (Döbner.)

§ XI

Éther diméthyl-diphénique $(C^2H^2)^2C^{28}H^{10}O^8$; prismes clinorhombiques fusibles à 73°,5. Il fournit un dérivé dinitré $(C^2H^2)^2C^{28}H^8[AzO^4]^2O^8$ fusible à 177°-178°. (Schultze.)

Éther diéthyl-diphénique $(C^4H^4)^2C^{28}H^{10}O^8$; cubes incolores, brillants, fusibles à 42°. (Hummel.)

L'**éther diméthyl-isodiphénique** cristallise en prismes anorthiques d'apparence tabulaire, fusibles à 69°-70°. Oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide isophtalique. (Fittig et Lipmann.)

L'**éther diméthyl-β-diphénique** fond à 131°-132°. (Schultz.)

§ XII

Éther diméthylpolyporique $(C^2H^2)^2C^{36}H^{14}O^8$; cristaux monocliniques, d'un rouge aurore, fusibles à 187°. (Stahlschmidt.)

Éther diéthylpolyporique $(C^4H^4)^2C^{36}H^{14}O^8$; cristaux prismatiques, d'un jaune orangé, fusibles à 134°. (Stahlschmidt.)

Tous ces éthers se préparent soit par l'éthérification de leur solution alcoolique effectuée sous l'influence de l'acide chlorhydrique, soit par la méthode des sels d'argent.

CHAPITRE XV

ÉTHERS DES ACIDES-KÉTONES

ÉTHERS DE L'ACIDE ACÉTYLACÉTIQUE

L'acide acétylacétique est inconnu à l'état libre. Il n'existe que combiné aux alcools sous forme d'éthers méthylique, éthylique, isobutylique et isoamylique.

L'éther éthylique a été le premier connu. Il a été découvert par Geuther, qui l'appela *acide éthyldiacétique*. Il fut depuis cette époque l'objet d'un très grand nombre de travaux de la part de Frankland et Duppa. Mais ces savants opéraient dans des conditions qui les menèrent, à leur insu, à des réactions si compliquées qu'ils laissèrent ce sujet dans un état assez obscur. Cette question fut reprise par Wislicenus et par Conrad et Limpach. Ces savants l'éclaircirent complètement et furent conduits à considérer l'acide éthyldiacétique de Geuther et l'acide méthyldiacétique de Brandes comme les éthers éthylique et méthylique d'un acide plus simple, l'acide acétylacétique.

Lorsqu'on traite par le sodium l'éther acétique d'un alcool saturé de la série grasse, deux molécules d'éther entrent en réaction avec deux atomes de sodium. Les deux radicaux de l'acide acétique se soudent ensemble pour former un acide acétylacétique, et des deux radicaux alcooliques, l'un reste combiné au nouvel acide, l'autre est éliminé sous forme d'alcoolate de sodium ; le second atome de sodium entre en combinaison avec l'éther éthylacétylacétique et forme son dérivé sodé.

Tel est le principe du phénomène, qui sera exposé en détail à propos de l'éther éthylacétylacétique.

C'est par ce dernier éther que nous commencerons, parce que la préparation et les propriétés des autres sont calquées sur les siennes.

§ I.

ÉTHER ÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE

$(C^4H^4)(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4)$

Syn. : *Acide éthyldiacétique, — Acétone-carbonate d'éthyle, — Éther acétylacétique, — Acétylacétate d'éthyle.*
(Pour l'historique et les généralités voir plus haut.)

PRÉPARATION

On met dans un ballon de 4 à 5 litres de capacité, surmonté d'un réfrigérant ascendant à large section, 1 kilogramme d'éther acétique *pur*[1] et on y ajoute en une seule fois 100 grammes de sodium coupés en petits fragments de la grosseur d'une fève. La réaction commence par une légère effervescence du liquide, puis elle se calme et s'accomplit d'elle-même. On chauffe alors très légèrement au bain-marie, de façon à amener la dissolution complète du métal, assez lentement pour qu'elle s'effectue en 2 heures 1/2 ou 3 heures. Dans le liquide encore chaud on verse, en agitant, 550 grammes d'acide acétique renfermant moitié de son poids d'acide acétique cristallisable et moitié d'eau ; on laisse refroidir et on ajoute environ un litre d'eau de façon à amener une séparation du liquide en deux couches.

La couche supérieure, décantée et lavée à l'eau, est mise à part. La couche inférieure est épuisée par de l'éther acétique ; l'éther acétique est évaporé et le résidu réuni au liquide qui s'était primitivement séparé de la liqueur aqueuse.

Ce liquide est alors soumis à un fractionnement méthodique : les portions qui passent avant 100° sont constituées par de l'éther acétique mélangé d'alcool, celles qui passent de 100° à 130° sont de l'acide acétique inaltéré ; enfin on recueille celles qui distillent de 130° à 200°.

Celles-ci sont distillées de nouveau : la fraction qui distille avant 185° est mise à part ; le résidu ne tarde pas à se prendre par refroidissement en une masse cristalline qui est de l'acide déshydracétique. Enfin, le liquide qui a distillé de 130° à 185° est soumis à une première rectification à 175°-185°, puis à une seconde à 178°-182°. Il est inutile de pousser plus loin la purification, car, à chaque fractionnement, pour peu que la quantité de liquide à rectifier soit un peu considérable, une partie de l'éther se décompose en divers produits bouillant plus bas et en acide déshydracétique qui bout vers 270°. (Wislicenus.)

D'après Elion, le bisulfite de soude en solution concentrée donne une combinaison cristalline avec l'éther acétylacétique, tandis qu'il n'en est pas de

1. Pour la purification de l'éther acétique, voir ce mot. L'éther acétique chimiquement pur ne doit plus donner lieu à un dégagement d'hydrogène appréciable.

même des éthers éthylacétylacétique, diacétylacétique, éthyldiacétylacétique. On peut ainsi préparer de l'éther acétylacétique d'une pureté parfaite, cette combinaison se décomposant sous l'influence d'un acide faible et régénérant l'éther primitif.

Dans la première phase de l'opération, il se passe une série de phénomènes.

1° Sous l'influence du sodium, il se produit une soudure pour ainsi dire entre les radicaux de deux molécules d'acide acétique, et il se forme le dérivé sodé de l'éther éthylique d'un acide acétylacétique, c'est-à-dire d'un acide acétique dans lequel H est remplacé par le radical acétyle $C^4H^3O^2$; en même temps, comme cette réaction s'accomplit aux dépens de deux molécules d'éther acétique, une molécule d'alcool est régénérée sous forme d'éthylate de sodium pendant qu'il s'élimine de l'hydrogène :

$$\underbrace{2\,[C^4H^4(C^4H^4O^4)]}_{\text{Éther éthylacétique.}} + \underbrace{Na^2}_{\text{Sodium.}} = \underbrace{(C^4H^4)(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Dérivé sodé de l'éther éthylique de l'acide acétylacétique.}} + \underbrace{C^4H^5NaO^2}_{\text{Éthylate de sodium.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

2° Cet hydrogène, en présence d'un excés de sodium et d'éther éthylacétique, fournit une nouvelle quantité d'éthylate de sodium :

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^4O^4)}_{\text{Éther éthylacétique.}} + H^2 + Na^2 = \underbrace{2\,C^4H^5NaO^2}_{\text{Éthylate de sodium.}}$$

De sorte qu'en réalité, lorsque l'éther acétique est bien pur, il n'y a pas de dégagement d'hydrogène, comme Geuther ainsi que Frankland et Duppa l'avaient primitivement supposé, mais uniquement formation d'éther éthylacétylacétique et d'éthylate de sodium.

3° Enfin, une troisième réaction s'accomplit simultanément et vient augmenter, par un phénoméne secondaire, le rendement théorique : c'est l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther éthylacétique laquelle donne naissance à une nouvelle quantité d'éther éthylacétylacétique à l'état de dérivé sodé :

$$\underbrace{2\,[C^4H^4(C^4H^4O^4)]}_{\text{Éther éthylacétique.}} + \underbrace{C^4H^5NaO^2}_{\text{Éthylate de sodium.}} = \underbrace{(C^4H^4)(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Dérivé sodé de l'éther éthylacétylacétique.}} + \underbrace{2\,C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

De sorte que finalement, l'équation peut s'écrire, en tenant compte seulement des corps qui sont engagés dans cette réaction et de ceux qui en résultent :

$$\underbrace{5\,[C^4H^4(C^4H^4O^4)]}_{\text{Éther éthylacétique.}} + 2\,Na^2 = \underbrace{2\,[C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4]}_{\text{Dérivé sodé de l'éther éthylacétylacétique.}} + \underbrace{2\,C^4H^5NaO^2}_{\text{Éthylate de sodium.}} + \underbrace{2\,C^4H^6O^2}_{\text{Alcool éthylique.}}$$

Dans la deuxième phase de l'opération, l'addition d'acide acétique a pour but de transformer le dérivé sodé de l'éther éthylacétylsodacétique ou acétylsodacétate d'éthyle en acétate de sodium et en éther éthylacétylacétique ou acétyla-

cétate d'éthyle, dont on opère ensuite la purification, comme on l'a vu plus haut.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Cet éther est un liquide presque insoluble dans l'eau, bouillant à 180°,8 (corr.) (Geuther), à 180°,6-181°,2 sous la pression de 754^mm^ (Brühl), à 182° (Wislicenus).

Il bout à	71°	sous la pression de	12^mm^,52
—	75°,9	—	14^mm^,26
—	78°,4	—	17^mm^,68
—	87°,8	—	29^mm^,32
—	93°,9	—	45^mm^,00
—	97°,0	—	58^mm^,80
—	100°,2	—	80^mm^,00

(Kahlbaum.)

Sa densité est de 1,030 à + 5° et de 1,025 à 20°.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Chaleur. — La chaleur dédouble lentement l'éther éthylacétylacétique, à sa température d'ébullition, en éther acétique et en acide déshydracétique :

$$\underbrace{4\,C^{12}H^{10}O^6}_{\text{Éther acétylacétique.}} = \underbrace{4[C^4H^4(C^4H^4O^4)]}_{\text{Éther acétique.}} + \underbrace{C^{16}H^8O^8}_{\text{Acide déshydracétique.}}$$

Ce dernier acide dérive de l'acide acétique par déshydratation et condensation : $C^{16}H^8O^8 = 4C^4H^4O^4 - H^2O^2$.

A une température un peu inférieure à celle du rouge sombre, sa vapeur se dédouble en alcool, acétone et acide déshydracétique; au rouge sombre on obtient en même temps les dérivés pyrogénés de l'acide acétique. (Geuther, Conrad, Oppenheim et Precht.)

Hydrogène. — L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium ou par le zinc et l'acide sulfurique, se fixe sur l'éther acétylacétique et sur ses dérivés mono et bisubstitués : tantôt accompagné d'une molécule d'eau et alors il y a formation d'acides-alcools de la série grasse, tantôt seul et alors c'est un acide de la série acrylique qui prend naissance; il se forme de l'alcool comme produit complémentaire de la réaction et quelquefois de l'aldéhyde, lorsque l'hydrogénation est moins avancée. (Wislicenus — Schnap.)

Oxygène. — Soumis à l'action des agents d'oxydation, il fournit de l'acide oxalique et de l'acide acétique. (Oppenheim et Emmerling.)

Traité par l'acide nitrique fumant versé goutte à goutte, il donne lieu à une réaction violente; le mélange traité par l'eau renferme en dissolution de l'acide

oxalique pendant qu'il se sépare une huile insoluble possédant la composition d'un pseudo-éther oximidacétique $C^4H^2[C^4H^5]^2AzO^6$. (Voir *Amides*.)

Chlore. — En ajoutant goutte à goutte du chlorure de sulfuryle à l'éther acétylacétique bien refroidi, on obtient, en employant 1 molécule de chacun de ces corps, un dérivé monochloré $C^4H^4(C^4H^2Cl[C^4H^5O^2]O^4)$. Celui-ci est un liquide brunâtre, bouillant à 193°-195°, et possédant à 14° une densité égale à 1,19; la potasse alcoolique le transforme en un mélange d'acétate et de monochloracétate de potassium; l'eau à 170°, en vase clos, le dédouble en alcool, acide carbonique, et aldéhyde monochloré. (Allihn.)

En employant 2 molécules de chlorure de sulfuryle pour 1 molécule d'éther acétylacétique (Allihn), ou en faisant passer jusqu'à saturation un courant de chlore dans l'éther acétylacétique (Conrad), on obtient un dérivé bichloré $C^4H^4(C^4HCl^2[C^4H^5O^2]O^4)$. Celui-ci bout à 205°-207°, sa densité à 16° est de 1,293; la potasse alcoolique le décompose en acétate et dichloracétate de potassium; chauffé à 170°, en vase clos, pendant 5 à 6 heures avec de l'eau, il se dédouble en anhydride carbonique, alcool et acétone dichloré. (Allihn — Conrad.)

Brome. — L'action du brome est moins connue. D'après Lippmann, lorsqu'on traite l'éther acétylacétique en solution éthérée par le brome, l'évaporation de l'éther abandonne un composé d'addition $C^4H^4(C^4H^3[C^4H^5O^2]O^4)Br^2$.

D'après Conrad, en opérant en solution chloroformique, il se dégage de l'hydrogène et, après avoir chassé l'excès de chloroforme, de brome et d'acide bromhydrique (en évaporant d'abord puis en exposant le produit dans le vide au-dessus de la chaux vive), on obtient un corps qui est à la fois un produit d'addition répondant au caractère incomplet de l'acétone, et un produit de substitution analogue au dérivé chloré : il aurait pour formule $C^4H^4(C^4HBr^2[C^4H^5O^2]O^4)Br^2$.

D'après Wedel, le sodium, en réagissant sur le dérivé bibromé dissous dans l'éther, donne un corps qui est le quinone-hydrocarbonate d'éthyle (identique avec celui obtenu par Hermann en partant de l'acide succino-succinique). Le même corps prend naissance par l'action de l'éthylate de sodium sur le dérivé bibromé, tandis qu'avec le dérivé monobromé on obtient le succino-succinate d'éthyle. (Wedel.)

D'ailleurs les uns et les autres n'ont obtenu qu'un liquide brunâtre, épais, plus lourd que l'eau, non distillable, et dont la pureté est par conséquent difficile à contrôler.

Enfin, en traitant par un excès de brome les éthers acétylacétiques substitués, et le produit de cette réaction par la potasse alcoolique, on a obtenu deux séries d'acides répondant aux formules $3C^{2n}H^{2n-4}O^4 + H^2O^2$ et $3C^{2n}H^{2n-4}O^6 + H^2O^2$. (Demarçay.)

(Voir plus bas, *Acide tétrique, Acide oxytétrique et homologues*).

Sodium. — L'éther acétylacétique forme avec le sodium une combinaison dans laquelle 1 atome de ce métal remplace 1 atome d'hydrogène : on la nomme

éther éthylacétyl-sodacétique ou acétylsodacétate d'éthyle. Elle a pour formule $(C^4H^4)(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4$.

Elle prend naissance dans des conditions diverses qui seront exposées plus bas en détail (Voir *Éther éthylacétylsodacétique*) ; car ce corps est d'une assez grande importance, à cause des synthèses remarquables dans lesquelles il sert d'intermédiaire, pour que nous lui consacrions un article spécial.

Eau et oxydes alcalins. — L'eau, à la température de 150°, dédouble l'éther acétylacétique en acétone, acide carbonique et alcool :

$$C^4H^4(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4) + 2\,H^2O^2 = C^6H^6O^2 + C^2O^4.H^2O^2 + C^4H^6O^2.$$

Les alcalis en solution aqueuse étendue, ainsi que l'eau de baryte, facilitent cette réaction caractéristique, et donnent naissance aux mêmes produits à la température de 100°. Les éthers acétylacétiques substitués se comportent de même et fournissent des acétones substitués.

Toutefois, lorsque les alcalis sont en solution aqueuse ou alcoolique concentrée, la réaction principale dont nous venons de parler se complique d'une réaction secondaire dans laquelle la formation d'acétone et d'anhydride carbonique est remplacée par une formation d'acide acétique :

$$(C^4H^4)(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4) + 2\,H^2O^2 = 2\,C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2;$$

dans le cas des éthers acétylacétiques substitués, il se forme des produits de substitution de l'acide acétique ou des acides acétylés.

L'influence qu'exerce la concentration de l'alcali sur la marche du phénomène, c'est-à-dire sur la prédominance de l'une des réactions sur l'autre, varie avec les différents éthers : ce dédoublement s'effectue suivant des proportions trop variables avec les conditions de l'expérience pour qu'on ait pu en tirer une loi simple. (Geuther, Frankland et Duppa, Wislicenus.)

Oxydes métalliques. — L'éther acétylacétique, bien que possédant 2 atomes d'hydrogène remplaçables par des radicaux organiques, se comporte avec les oxydes métalliques comme un acide monobasique. Ses sels sont la plupart bien cristallisés, mais très instables. On les prépare en traitant l'éther acétylacétique par un oxyde métallique dissous dans la potasse ou dans l'ammoniaque, ou dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque; on emploie plus simplement un sel soluble du métal que l'on additionne d'un excès d'alcali. On obtient ainsi un précipité insoluble dans l'eau, que l'on recueille et que l'on dissout dans un mélange bouillant de benzine et d'éther; le sel cristallise par le refroidissement du dissolvant. C'est ainsi que l'on a préparé :

$C^{12}H^9CuO^6$: aiguilles brillantes, verdâtres, fusibles vers 182°, mais avec décomposition partielle.

$C^{12}H^9NiO^6$: tables microscopiques colorées en vert.

$C^{12}H^9CoO^6$: tables roses microscopiques.

$(C^{12}H^9O^6)^3Al$: longues aiguilles brillantes, fusibles à 76°.

$C^{12}H^9MgO^6$: lamelles brillantes, fusibles vers 240°, mais avec décomposition partielle.

Les sels de baryum, de zinc, de plomb, de mercure, n'ont été obtenus qu'amorphes ou mélangés de l'oxyde correspondant. (Conrad.)

Perchlorure de phosphore. — Le perchlorure de phosphore réagit avec violence sur l'éther acétylacétique; il le dédouble en éther chlorhydrique et acide crotonique monochloré :

$$C^{12}H^{10}O^6 + PCl^5 = PCl^3O^2 + C^4H^5Cl + C^8H^5ClO^4;$$

en réalité ce sont deux acides chlorocrotoniques isomériques qui prennent naissance.

Dans le cas des éthers acétylacétiques monosubstitués, la réaction s'effectue dans le même sens et il y a toujours formation d'acides monochlorés de la série acrylique; si l'éther est bisubstitué, c'est un chlorure d'acide monochloré qui prend naissance. (Geuther — Demarçay.)

Acide cyanhydrique. — L'éther acétylacétique, en tant qu'acétone, peut fixer l'acide cyanhydrique. Pour cela, on chauffe poids égaux des deux corps, à 100°, pendant trois jours. On chasse l'excès d'acide cyanhydrique, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique dont on chasse l'excès, et l'on reprend alors la masse par l'éther :

$$C^{12}H^{10}O^6 + C^2AzH = C^{14}H^{11}AzO^6$$
$$C^{14}H^{11}AzO^6 + 2\,H^2O^2 = C^4H^6O^2 + AzH^3 + C^{10}H^6O^{10}.$$

Le corps sirupeux qu'on obtient par évaporation de l'éther est décomposé par la chaleur avec formation d'acide citraconique et de citraconate d'isopropyle, et par l'eau de baryte bouillante avec formation d'acide oxyisobutyrique. C'est donc un acide oxypyrotartrique. (Demarçay.)

Ammoniaque. — Lorsqu'on fait passer dans de l'éther acétylacétique, refroidi au-dessous de 0°, un courant de gaz ammoniac sec, il se dépose au bout de quelque temps des cristaux qui finissent par envahir la masse du liquide tout entière. Ce corps, cristallisé en prismes monocliniques, est décomposable par l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther, et répond à la formule d'un amide $C^{12}H^{11}AzO^4$; mais l'incertude qui règne sur son point de fusion pourrait faire supposer qu'on n'a obtenu là qu'un mélange. (Precht.)

Aniline. — En chauffant légèrement le mélange des deux corps, la réation se produit rapidement; on chasse alors l'excès d'aniline par la chaleur et l'on obtient la diphénylurée à peu près pure :

$$C^{12}H^{10}O^6 + 2\,C^{12}H^7Az = C^6H^6O^2 + C^4H^6O^2 + \underbrace{C^2H^2[C^{12}H^5]^2Az^2O^2}_{\text{Diphénylurée}}.$$

(Oppenheim et Precht.)

Sulfure de carbone. Acétylthiocarbonate d'éthyle. — On chauffe à 100°, en vase clos, le sulfure de carbone avec l'éther acétylacétique et de l'oxyde de plomb ou de zinc ; on épuise le produit brut par l'alcool bouillant ; par refroidissement il se sépare des aiguilles courtes, soyeuses, d'un jaune citron,

fusibles à 156°-162°. Ce corps, dont la composition répond à la formule $C^{14}H^8S^2O^6$, prend naissance en même temps que de l'oxysulfure de carbone et du sulfure de plomb en vertu de la réaction suivante :

$$C^{12}H^{10}O^6 + C^2S^4 + PbO = 2\,PbS + H^2O^2 = C^{14}H^8S^2O^6.$$

Ce composé serait l'éther éthylique d'un dérivé acétylé d'un acide thiocarboacétique $C^6H^2S^2O^4$, et l'on pourrait écrire ainsi sa formule : $C^{14}H^8S^2O^6 = (C^4H^4)(C^6H[C^4H^3O^2]O^4)$. (North et Oppenheim.)

Acide azoteux. Dérivé nitrosé. — On dissout l'éther acétylacétique dans une solution de potasse étendue et on y ajoute une quantité équivalente d'azotite de potassium; on verse alors peu à peu et en refroidissant de l'acide sulfurique, puis on neutralise par la potasse. On épuise le liquide par l'éther pour enlever l'éther acétylacétique non altéré. On acidule par l'acide sulfurique et on épuise de nouveau par l'éther; on évapore l'éther avec précaution et l'on dessèche le résidu dans le vide sec. Il finit, malgré sa grande tendance à la surfusion, par cristalliser complètement.

Ce corps cristallise en petits prismes durs, incolores, brillants, fusibles à 52°-54°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther ; il se décompose à la distillation. Sa constitution n'est pas connue ; sa composition répond à la formule $C^{12}H^9AzO^8$; il prend naissance en vertu de l'équation

$$C^{12}H^{10}O^6 + AzO^5,HO = H^2O^2 + C^{12}H^9AzO^8.$$

Les éthers acétylacétiques substitués donnent pareillement des dérivés nitrosés analogues. (V. Meyer.)

DÉRIVÉS COMPLEXES DE L'ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE

Lorsqu'on fait réagir le brome sur les éthers éthyliques des acides acétylacétiques modifiés par la substitution d'un radical alcoolique, il se forme d'abord des produits de substitution bromés. Mais si l'on insiste sur l'action du brome et si l'on traite ensuite le mélange brut par la potasse alcoolique, il s'effectue, dans certaines conditions, une réaction complexe dont le mécanisme n'est pas bien connu, et qui donne naissance, entre autres produits, à des acides répondant à la formule générale $[C^{2n}H^{2n-4}O^4]^3 + H^2O^2$. A chacun de ces acides, acétylacétiques substitués correspond un acide de cette formule, de sorte que leur ensemble forme une série homologue.

C'est ainsi que l'on obtient :

Avec l'éther de l'acide méthylacétylacétique : l'acide tétrique $3[C^8H^4O^4]+H^2O^2$;
— — — éthylacétylacétique : l'acide pentique $3[C^{10}H^6O^4]+H^2O^2$;
— — — propylacétylacétique : l'acide hexique $3[C^{12}H^8O^4]+H^2O^2$;
— — — butylacétylacétique : l'acide heptique $3[C^{14}H^{10}O^4]+H^2O^2$.

En même temps que les acides précédents, et dans la même réaction, il se forme

une autre série d'acides, parallèle à la précédente et dont chaque terme diffère de celui qui l'accompagne dans la même réaction par O^2 en plus : ces acides ont pour formule générale $[C^{2n}H^{2n-4}O^6]^3+H^2O^2$. C'est ainsi que l'on obtient simultanément :

L'acide tétrique, et l'acide oxytétrique : $3[C^8H^4O^6]+H^2O^2$,
— pentique, et l'acide oxypentique : $3[C^{10}H^6O^6]+H^2O^2$,
— hexique, et l'acide oxyhexique : $3[C^{12}H^8O^6]+H^2O^2$,
— heptique, et l'acide oxyheptique : $3[C^{14}H^{10}O^6]+H^2O^2$.

On peut considérer les acides de la première série comme dérivés d'un acide acrylique $C^6H^4O^4$ par substitution de C^2H^2, C^4H^4, C^6H^6, C^8H^8, à H^2, et ceux de la seconde comme dérivés d'un acide oxyacrylique $C^6H^4O^6$ modifié par une substitution du même ordre. (Demarçay.)

D'après Fittig et Schultz, l'acide tétrique aurait bien les propriétés que lui assigne Demarçay, mais il aurait une composition différente exprimée par la formule $C^{10}H^6O^6$, et il pourrait se former par l'action de l'eau seule sur le méthylbromoacétylacétate d'éthyle, suivant l'équation :

$$\underbrace{(C^4H^4)(C^4HBr[C^2H^3][C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Méthylbromoacétylacétate d'éthyle.}} + H^2O^2 = HBr + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool}} + \underbrace{C^{10}H^6O^6}_{\text{Acide tétrique.}}$$

En résumé, la constitution de cet ensemble de corps n'est pas parfaitement établie.

L'étude complète de ces acides sera faite au volume spécial des *Acides organiques*.

ÉTHER ÉTHYL-ACÉTYLSODACÉTIQUE

$$(C^4H^4)(C^4H^2Na[C^4H^3O^6]O^4).$$

Syn. : *Éther acétylsodacétique, — Acétylsodacétate d'éthyle.*

Formation. — Cette combinaison prend naissance :

1° Lorsqu'on traite l'éther acétique par le sodium, comme on l'a vu plus haut :

$$2[C^4H^4(C^4H^4O^4)] + Na^2 = C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4) + C^4H^5NaO^2 + H^2,$$

ou lorsqu'on le chauffe avec l'alcoolate de sodium à la température de 130° en vase clos :

$$C^4H^4(C^4H^4O^4) + C^4H^5NaO^2 = C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4) + 2H^2.$$

(Geuther.)

2° Lorsqu'on fait dissoudre du sodium dans l'éther acétylacétique :

$$C^4H^4(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4) + Na = C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4) + H,$$

ou lorsqu'on verse cet éther sur de l'éthylate de sodium :

$$C^4H^4(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4) + C^4H^5NaO^2 = C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4 + C^4H^6O^2.$$

(Wislicenus.)

Préparation. — On dissout 10 parties de sodium dans 100 parties d'alcool absolu ; on étend la solution de son volume d'éther absolu, et l'on y ajoute par petites portions un mélange fait à l'avance de 56,5 parties d'éther acétylacétique et de 56,5 parties d'éther absolu. On verse alors dans le liquide, en agitant vivement, 2 parties d'eau ; on recueille la combinaison sodique qui se sépare et on la sèche dans le vide. (Wislicenus.)

Propriétés. — Il constitue de longues aiguilles peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans l'eau. Il se décompose sous l'influence de la chaleur en éther acétylacétique, acétone, soude, acétate et déshydracétate de sodium. Chauffé à 150° environ dans une atmosphère d'acide carbonique, il se dédouble en éther acétique et déshydracétate de sodium. (Geuther.)

ACTION DES RÉACTIFS SUR L'ACÉTYLSODACÉTATE D'ÉTHYLE

Action de l'iode. — Éther diéthylique de l'acide diacétylsuccinique. — En faisant réagir peu à peu, et avec précaution, de l'iode sur l'acétylsodacétate d'éthyle, il se forme l'éther diéthylique d'un acide diacéthylsuccinique :

$$\underbrace{2(C^4H^4)(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Acétylsodacétate d'éthyle.}} + I^2 = 2\,NaI + \underbrace{(C^4H^4)^2(C^8H^4[C^4H^3O^2]^2O^8)}_{\text{Diacétylsuccinate diéthylique.}}$$

C'est un corps cristallisé en tables rhombiques incolores, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, fusibles à 77°, mais avec un commencement de décomposition. (Wislicenus.)

Action du sulfure de carbone. — Acide thiorufique. — On chauffe très légèrement le produit brut de l'action du sodium sur l'éther acétique[1] avec du sulfure de carbone. Il se forme, après refroidissement, un produit solide qu'on jette sur un filtre et qu'on lave avec une petite quantité d'eau froide. On le redissout dans l'eau, on acidule la solution par de l'acide chlorhydrique, et après séparation du chlorure de sodium on fait évaporer à basse température.

On obtient ainsi un corps cristallisé en houppes soyeuses d'un rouge orangé sombre ; il a pour formule brute $C^{20}H^{14}S^6O^8$; on l'a appelé *acide thiorufique*.

Comme on a trouvé parmi les produits de cette réaction du sulfhydrate de

1. En employant l'éther acétylacétique *pur* ou son dérivé sodé *pur*, on n'obtient que des produits non susceptibles de purification ; il y a probablement là quelque condition inconnue nécessaire à la réussite de l'expérience.

sodium et du xanthate de sodium, on a interprété ainsi les conditions de sa formation :

$$\underbrace{(C^4H^4)(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4}_{\text{Acétylacétate d'éthyle.}} + \underbrace{C^2S^4}_{\text{Sulfure de carbone.}} = \underbrace{C^{14}H^{10}S^4O^6}_{\text{Corps hypothétique.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^{10}S^4O^6}_{\text{Corps hypothétique.}} + \underbrace{(C^4H^4)(C^2HNaS^4O^4)}_{\text{Xanthate de sodium.}} = \underbrace{NaHS^2}_{\text{Sulfhydrate de sodium.}} + \underbrace{C^{20}H^{14}S^6O^8}_{\text{Acide thiorufique.}}$$

L'acide thiorufique est peu stable : il se décompose lorsqu'on évapore sa solution alcoolique ou éthérée, en donnant un corps cristallisé dont on ignore la constitution.

L'acide thiorufique forme des sels à 1 équivalent de base.

Le sel de sodium $C^{20}H^{15}NaO^8S^6$, qui est le résultat direct de la réaction qui engendre l'acide thiorufique, cristallise de sa solution aqueuse en longues aiguilles ressemblant au cinabre avec des reflets verts. Le sel de chaux s'obtient avec le sel de soude et le chlorure de calcium ; il a pour formule $C^{20}H^{13}CaO^8S^6$ et cristallise en aiguilles d'un rouge-cerise. Le sel de sodium donne dans les solutions métalliques des précipités ou des colorations caractéristiques ; aucun de ces précipités n'a été analysé. Ce même sel de sodium, bouilli avec de la soude, donne de l'alcool et le sel de sodium d'un autre acide rouge orangé très soluble dans l'eau qui n'a pas été étudié. (Norton et Oppenheim.)

Action du chloroforme. — Acide oxyuvitique. — On traite le produit brut de la réaction du sodium sur l'éther acétique par une quantité de chloroforme représentant 1 molécule de ce corps pour 2 molécules de sodium employé. On refroidit d'abord pour modérer la réaction, qui est très vive au début, puis on l'achève en chauffant doucement au bain-marie. L'éther formé n'étant pas distillable, on le saponifie en le faisant bouillir avec de la soude jusqu'à ce que l'addition d'un acide ne précipite plus d'huile ; on sursature alors la solution par l'acide chlorhydrique. Les flocons jaunâtres qui se précipitent sont dissous dans l'eau bouillante et décolorés par le noir animal. La solution, en se refroidissant, abandonne de fines aiguilles incolores d'acide oxyuvitique. (Oppenheim et Pfaff.)

Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther bouillants ; c'est un acide assez énergique, car il décompose le carbonate de baryte.

Il forme un sel de baryum $C^{18}H^6Ba^2O^{10} + 3HO$, un sel de calcium $C^{18}H^6Ca^2O^{10} + 3HO$ et un sel de potassium $C^{18}H^6K^2O^{10}$, qui cristallisent en aiguilles microscopiques et qui ont servi à fixer sa formule et sa bibasicité ; ses autres sels sont amorphes. Le sel de baryum, distillé avec de la chaux, fournit du paracrésylol.

Oppenheim et Prech ont interprété la formation de l'acide oxyuvitique par les formules suivantes :

$$\underbrace{2[C^4H^3(C^4H^2Na[C^4H^5O^2]O^4)]}_{\text{Acétylsodacétate d'éthyle.}} + \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{C^4H^5NaO^2}_{\text{Éthylate de sodium.}} = \underbrace{C^4H^6O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{3NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}}$$

$$\underbrace{(C^4H^4)^2C^{18}H^8O^{15}}_{\text{Éther diéthyl-oxyuvitique.}} + \underbrace{H^2O^2.}_{\text{Eau.}}$$

Ils ont montré la nécessité de l'intervention de l'éthylate de sodium, en constatant que l'éther acétylsodacétique pur, traité par le chloroforme, ne donnait pas trace d'acide oxyuvitique ; la réaction s'effectuant entre deux molécules d'acétylsodacétate d'éthyle et une molécule de chloroforme, l'éthylate de sodium devait intervenir pour enlever le troisième atome de chlore. Postérieurement, Oppenheim et Emmerling, voulant déterminer le rôle du radical éthyle dans la réaction, ont fait réagir sur l'acétylsodacétate d'éthyle l'amylate et le butylate de sodium en présence du chloroforme, et il s'est formé encore de l'acide oxyuvitique. La nature du radical alcoolique est donc sans influence sur la synthèse de cet acide : il y a là une action d'un autre ordre, puisque la présence d'un alcoolate alcalin quelconque suffit.

ACTION DES ÉTHERS HALOGÉNÉS, DES CHLORURES ORGANIQUES OXYGÉNÉS, ET DES COMBINAISONS HALOGÉNÉES DES RADICAUX ALCOOLIQUES.

Cette réaction est, avec celle des iodures, bromures, chlorures alcooliques, une des plus importantes.

Pour l'effectuer, il est inutile de dissoudre l'acétylsodacétate d'éthyle préalablement préparé. On le prépare dissous dans un liquide approprié, à l'aide de l'un des procédés suivants :

1. On mélange 65 grammes au plus[1] d'éther acétylacétique avec un égal volume de benzine cristallisable, et l'on y fait dissoudre 10 grammes de sodium coupé en petits morceaux que l'on ajoute en trois fois. Le premier tiers détermine une réaction très vive et une mousse abondante que l'on dissipe par l'agitation ; aussi doit-on opérer dans un ballon suffisamment spacieux. Lorsque le liquide s'est échauffé au point de bouillir tranquillement, la réaction devient très régulière et l'on peut ajouter successivement les deux autres tiers du sodium. Pour terminer la réaction, on chauffe pendant quelque temps dans un appareil à reflux, de façon que l'opération n'ait pas duré en tout plus de deux heures à deux heures et demie, sans quoi il se formerait des produits noirâtres qui gêneraient ultérieurement ; le liquide doit être à peine teinté en jaune ambré. On ajoute alors à ce liquide la combinaison halogénée (éther chloré, chlorure alcoolique, bromure alcoolique, etc.), soit par petites portions, soit en totalité, suivant la vivacité de la réaction et en refroidissant s'il est besoin ; on élève ensuite plus ou moins la température de façon à terminer la réaction. Celle-ci

1. Avec plus de matière on obtient des produits résineux qui rendent les purifications difficiles.

terminée, on laisse refroidir, puis on ajoute de l'eau qui dissout le sel de soude et sépare l'éther acétylacétique monosubstitué qui vient surnager; on recueille celui-ci et on le rectifie. (Wislicenus.)

2. On dissout du sodium dans 10 fois son poids d'alcool absolu et on mélange à cette solution une quantité d'éther acétylacétique correspondant à celle du sodium employé : il se forme, comme on l'a vu plus haut, de l'alcool et de l'éther acétylsodacétique. On ajoute alors le dérivé halogéné; la combinaison est moins vive que dans le cas précédent ; on l'achève en chauffant au bain-marie. On distille l'alcool, puis on ajoute de l'eau au résidu pour dissoudre le sel de sodium et séparer l'éther substitué, que l'on purifie comme dans le cas précédent. (Conrad et Limpach.)

En répétant sur l'éther monosubstitué l'opération qui vient d'être décrite, on obtient d'abord son dérivé sodé, puis un éther acétylacétique bisubstitué.

1. ACTION DES ÉTHERS CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS, ET DES CHLORURES ORGANIQUES OXYGÉNÉS.

ÉTHER DIÉTHYL-ACÉTYLMALONIQUE $(C^4H^4)^2(C^6H^5[C^4H^3O^2]O^8)$.

On fait réagir l'éther chlorocarbonique sur l'acétylsodacétate d'éthyle.

$$\underbrace{C^4H^4(C^2HCl^2O^4)}_{\text{Éther chlorocarbonique.}} + \underbrace{C^{12}H^9NaO^6}_{\text{Acétylsodacétate d'éthyle.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2(C^6H^5[C^4H^3O^2]O^8)}_{\text{Éther diéthyl-acétylmalonique.}} + \underbrace{NaCl.}_{\text{Chlorure de sodium.}}$$

C'est un liquide bouillant à 238°-240°, en se décomposant partiellement. (Conrad et Goldenberg.)

ÉTHER DIÉTHYL-ACÉTYLSUCCINIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^5[C^4H^3O^2]O^8)$.

Préparation. — On l'obtient par l'action de l'éther chloracétique sur l'acétylsodacétate d'éthyle :

$$\underbrace{C^4H^4(C^4H^3ClO^4)}_{\text{Éther chloracétique.}} + \underbrace{C^{12}H^9NaO^6}_{\text{Acétylsodacétate d'éthyle.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2(C^8H^5[C^4H^3O^2]O^8)}_{\text{Éther diéthyl-acétylmalonique.}} + \underbrace{NaCl,}_{\text{Chlorure de sodium.}}$$

Propriétés. — C'est un liquide bouillant à 254°-256° ; sa densité à 17°,5 est de 1,079. Traité par la potasse alcoolique, il se dédouble en acétate et succinate alcalins. Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau de baryte dans un appareil à reflux, il se forme de l'*acide β-acétylpropionique* qui paraît (d'après l'auteur) identique avec l'acide lévulique de Grote et Tollens. (Conrad — Nœldecke.)

Dérivés. — L'éther diéthyl-acétylsuccinique, traité par le sodium comme l'éther acétylacétique, fournit un dérivé sodé analogue. Celui-ci, traité à son

tour par l'iodure de méthyle, d'éthyle, de benzyle, échange Na contre C^2H^3, C^4H^5, $C^{12}H^7$, et donne respectivement :

L'ÉTHER DIÉTHYL-MÉTHYLACÉTYLSUCCINIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^4[C^2H^2][C^4H^3O^2]O^8)$: liquide bouillant à 263°. La potasse alcoolique fournit avec lui de l'acide pyrotartrique et des traces d'acide β-acétylbutyrique. (Kressner.)

L'ÉTHER DIÉTHYL-ÉTHYLACÉTYLSUCCINIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^4[C^4H^5][C^4H^3O^2]O^8)$: liquide bouillant à 262°-265° avec décomposition partielle. (Huggenberg.)

En traitant par l'éther α-bromobutyrique l'acétylsodacétate d'éthyle, on obtient un corps liquide bouillant à 262°, et possédant la même composition que l'éther diéthyl-éthylacétylsuccinique ; c'est *l'éther diéthyl-β-éthylacétylsuccinique*, l'autre étant désigné par la lettre α. (Clowes et Huggenberg.)

L'ÉTHER DIÉTHYL-BENZYLACÉTYLSUCCINIQUE $(C^4H^4)^2(C^8H^4[C^{12}H^7][C^4H^3O^2]O^8)$: liquide bouillant à 310° sans décomposition ; densité à 15° = 1,088. (Conrad.)

ÉTHER DIÉTHYL-ACÉTYLPYROTARTRIQUE $(C^4H^4)^2(C^{10}H^7[C^4H^3O^2]O^8)$.

1. Celui qui correspond à l'acide pyrotartrique normal est obtenu par la réaction de l'éther β-iodopropionique sur l'acétylsodacétate d'éthyle :

$$\underbrace{C^4H^4(C^6H^5IO^4)}_{\text{Éther } \beta\text{-iodopropionique.}} + \underbrace{C^{12}H^9NaO^6}_{\text{Acétyl-sodacétate d'éthyle.}} = \underbrace{(C^4H^4)^2(C^{10}H^7[C^4H^3O^2]O^8)}_{\text{Éther diéthyl-acétylpyrotartrique normal.}} + \underbrace{NaI.}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

C'est un liquide bouillant sans altération à 271°-272° ; sa densité à 14° est de 1,05; la potasse donne avec lui de l'acide pyrotartrique normal.

Traité par le méthylacétylsodacétate d'éthyle, il fournit : *l'éther diéthyl-méthylacétylpyrotartrique normal* $(C^4H^4)^2(C^{10}H^6[C^2H^2][C^4H^3O^2]O^8)$, liquide bouillant à 280°-281°, que la potasse alcoolique dédouble avec formation d'acide méthylpyrotartrique normal, fusible à 76°. (Wislicenus et Limpach.)

2. On obtient un isomère du corps précédent en traitant l'éther α-bromopropionique par l'acétylsodacétate d'éthyle.

C'est un liquide bouillant à 257°-259° ; sa densité à 27° est de 1,061 (par rapport à l'eau à 17°,5). Traité par la potasse alcoolique concentrée, il donne de l'acide pyrotartrique. Bouilli avec de l'eau de baryte, il donne le sel de baryum de l'acide β-acétylisobutyrique. (Conrad.)

L'éther diéthyl-méthylacétylpyrotartrique $(C^4H^4)^2(C^{10}H^6[C^2H^2][C^4H^3O^2]O^8)$ se forme par l'action du dérivé sodé de l'éther précédent sur l'iodure de méthyle. Il bout à 270°-272° sans altération ; sa densité à 27° est de 1,057 (par rapport à l'eau à 17°,5). (Hardtmûth).

ÉTHER ÉTHYL-DIACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H^2[C^4H^3O^2]^2O^4)$.

On verse la solution éthérée du dérivé sodique de l'éther éthyl-acétylacé-

tique dans une solution éthérée de chlorure d'acétyle employée en excès. On sépare le dépôt de chlorure de sodium et l'on soumet le produit à la distillation fractionnée.

Il bout à 210°-215° sous la pression de 760mm et 130°-135° sous celle de 75mm ; sa densité à 15° est de 1,1. Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose à l'ébullition en acide acétique et éther éthyl-acétylacétique. (Elion.) (Pour son *dérivé éthylé*, voir *Éther éthyl-éthylacétylacétique*.)

ÉTHER ÉTHYL-BENZOILACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H^2[C^{14}H^5O^2][C^4H^3O^2]O^4)$.

On le prépare au moyen du chlorure de benzoïle et de l'acétylsodacétate d'éthyle :

$$\underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{C^{12}H^9NaO^6}_{\text{Acétylsodacétate d'éthyle.}} = \underbrace{C^4H^4(C^4H^2[C^{14}H^5O^2][C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Éther éthyl-benzoïlacétylacétique.}} + \underbrace{NaCl.}_{\text{Chlorure de sodium.}}$$

C'est un liquide visqueux, plus lourd que l'eau, très instable ; il se décompose lentement dès la température ordinaire, mais rapidement en présence de la potasse ou de l'eau bouillante, en alcool, acétophénone, anhydride carbonique, acide benzoïque, acide acétique. Il se décompose à la distillation. (Bonné.)

2. ACTION DES CHLORURES, BROMURES, IODURES DES RADICAUX ALCOOLIQUES

Lorsqu'on fait réagir sur le dérivé sodé de l'éther éthylacétylacétique le chlorure, le bromure ou l'iodure d'un radical alcoolique, ce radical se substitue à l'atome de sodium et l'on obtient un corps que l'on peut envisager à deux points de vue : soit comme un dérivé méthylé, éthylé, etc., de l'éther éthylacétylacétique, soit comme l'éther éthylique d'un acide homologue de l'acide acétylacétique. Un exemple fera mieux saisir cette proposition.

L'iodure de méthyle réagissant sur l'acétylsodacétate d'éthyle donne lieu à la réaction suivante :

$$\underbrace{C^2H^3I}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{C^4H^4(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Éther éthyl-acétylacétique sodé.}} = \underbrace{(C^4H^4)(C^4H^2[C^2H^3][C^4H^3O^2]O^4)}_{\text{Éther éthyl-méthylacétylacétique.}} + \underbrace{NaI.}_{\text{Iodure de sodium.}}$$

Or l'acide méthylacétylacétique pourrait aussi bien être considéré comme un dérivé de substitution méthylé et acétylé de l'acide acétique, que comme l'homologue immédiatement supérieur de l'acide acétylacétique. Il en est de même de tous les dérivés analogues. Mais comme les acides correspondant à ces éthers sont tous inconnus, il est préférable de considérer les corps dont il est question comme des dérivés de l'éther acétylacétique et de les traiter à sa suite.

ÉTHER ÉTHYL-MÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE $C^4H^4(C^4H^2[C^2H^3][C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Méthylacétylacétate d'éthyle, — Éthyldiacétate de méthyle.*

On l'obtient par la réaction de l'éther acétylacétique sodé sur l'iodure de méthyle. Il bout à 185°-186°,8 ; sa densité à + 6° est de 1,009. (Geuther.)

Mis en solution alcoolique et traité par l'hydrogène naissant (amalgame de sodium), il se change en *acide α-méthyl-β-oxybutyrique.* (Rohrbeck.) Traité par le perchlorure de phosphore, il fournit un acide méthylcrotonique chloré. La potasse le dédouble en alcool éthylique, anhydride carbonique et *méthyléthylkétone.* (Frankland et Duppa.) Traité en solution potassique par le nitrite de potasse et l'acide sulfurique, en procédant comme pour l'acétylacétate d'éthyle, on obtient une *nitrosométhylkétone.* (Meyer.)

ÉTHER ÉTHYL-DIMÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H[C^2H^3]^2[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Diméthylacétylacétate d'éthyle, — Diméthacétylacétate d'éthyle.*

On le prépare en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'éther éthyl-méthylacétylacétique : c'est un dérivé de substitution diméthylique de l'éther acétylacétique.

Il bout à 184° ; sa densité à 16° est de 0,9913. Il est dédoublé par l'eau de baryte à froid, par la potasse alcoolique à chaud, en alcool, acide carbonique et *méthylisopropylkétone.* (Frankland et Duppa.)

ÉTHER ÉTHYL-ÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H^2[C^4H^5][C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Éthylacétylacétate d'éthyle, — Éthyldiacétate d'éthyle.*

On l'obtient au moyen de l'iodure d'éthyle et de l'éther acétylacétique sodé. (Frankland et Duppa.)

Il bout à 195°-196° (à 198° corr.) ; sa densité à 12° est de 0,998. Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il fournit de l'acide α-éthyl-β-oxybutyrique. Traité par le perchlorure de phosphore, il donne de l'acide crotonique monochloré fusible à 74°-75°. (Demarçay.) L'eau de baryte à froid, la potasse alcoolique à chaud, le dédoublent en alcool, acide carbonique et *méthylpropylkétone.* (Wislicenus.)

Dissous dans la potasse étendue et traité d'abord par le nitrite de sodium, puis par l'acide sulfurique, comme on l'a fait pour l'éther acétylacétique, il fournit une *nitrosoéthylacétone* fusible à 53°-55°. (Meyer.)

Mis en solution dans l'éther et traité par le chlorure d'acétyle, il donne naissance à du chlorure de sodium que l'on sépare, et à un liquide que l'on fractionne après en avoir chassé l'éther par distillation. On obtient ainsi l'*éther éthylique de l'acide éthyldiacétylacétique* $C^4H^4(C^4H[C^4H^5][C^4H^3O^2]^2O^4)$, bouillant vers 235°. (H. Elion.)

ÉTHER ÉTHYL-DIÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H[C^4H^5]^2[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Diéthylacétylacétate d'éthyle, — Diéthacétylacétate d'éthyle.*

On l'obtient par la réaction de l'éther éthylique de l'acide éthylacétylacétique

sodé ou éthylacétylsodacétate d'éthyle sur l'iodure d'éthyle; il dérive de l'éther acétylacétique par double substitution diéthylique. (Frankland et Duppa.)

Il bout à 218°; sa densité à 20° est de 0,9738. L'eau de baryte le dédouble en alcool, acide carbonique et *amylméthylkétone secondaire*. L'hydrogène naissant le transforme en α-diéthyl-β-oxybutyrate de sodium.

Le sodium est sans action sur lui. Distillé avec une molécule d'alcoolate de sodium, il fournit à l'état d'éther éthylique l'acide diéthacétique, un des acides caproïques; il se forme en même temps de l'éther acétique, du carbonate, de l'acétate, et du caproate de sodium. (Wislicenus.)

Lorsqu'on l'abandonne pendant quelques semaines avec une solution de potasse à 10 pour 100, il se saponifie partiellement. On enlève au liquide, au moyen de l'éther, le diacétylacétate d'éthyle; on acidule, et en épuisant de nouveau par l'éther le liquide acidulé on extrait l'acide diéthylacétylacétique. On transforme celui-ci en sel de baryum que l'on décompose à son tour par l'acide chlorhydrique pour avoir l'acide diéthylacétylacétique ($C^4H[C^4H^5]^2[C^4H^3O^2]O^4$).

Cet acide est un liquide incolore, visqueux, peu soluble dans l'eau, très instable; il se décompose lentement à la température ordinaire, immédiatement à 60°, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acétone diéthylé $C^6H^4(C^4H^5)^2O^2$. (Ceresole.)

ÉTHER ÉTHYL-MÉTHYLÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE (C^4H^4)($C^4H[C^2H^3][C^4H^5][C^4H^3O^2]O^4$).

Syn. : *Méthyléthylacétylacétate d'éthyle.*

On fait réagir l'éthylacétylsodacétate d'éthyle sur l'iodure de méthyle.

Il bout à 198°; sa densité à 22° est de 0,947 (par rapport à l'eau à 17°,5). Le sodium est sans action sur lui.

Distillé avec l'éthylate de sodium (à molécules égales), il fournit l'*éther éthylique* d'un acide *méthyléthylacétique* (C^4H^4)($C^4H^2[C^2H^3][C^4H^5]O^4$). Cet éther bout à 132°-133°, et l'acide valérique qui en dérive bout à 173°. (Saur.) Traité par l'hydrogène naissant, le méthyléthylacétylacétate d'éthyle donne le sel d'un *acide α-éthylméthyl-β-oxylbutyrique.*

ÉTHER ÉTHYL-PROPYLACÉTYLACÉTIQUE (C^4H^4)($C^4H^2[C^6H^7][C^4H^3O^2]O^4$).

Syn. : *Propylacétylacétate d'éthyle.*

On l'obtient par l'action de l'iodure de propyle sur l'acétylsodacétate d'éthyle.

ÉTHER ÉTHYL-ISOPROPYLACÉTYLACÉTIQUE (C^4H^4)($C^4H^2[C^6H^7][C^4H^3O^2]O^4$).

Syn. : *Isopropylacétate d'éthyle, — Acétylisovalérate d'éthyle.*

On l'obtient comme le précédent, en employant l'iodure d'isopropyle.

Il bout à 200°-202° sous la pression de 758mm; sa densité à 0° est de 0,98; le perchlorure de fer le colore en rose violacé pâle. (Demarçay.)

ÉTHER ÉTHYL-ISOBUTYLACÉTYLACÉTIQUE (C^4H^4)($C^4H^2[C^8H^9][C^4H^3O^2]O^4$).

Syn. : *Isobutylacétylacétate d'éthyle.*

On le prépare comme les précédents, à l'aide de l'iodure d'isobutyle.

Il bout à 217°-218°; sa densité à 17°,5 est de 0,951. L'eau de baryte le dédouble en alcool, acide carbonique et *méthylisoamylkétone* bouillant à 143°-144°, accompagnés d'acide acétique et d'acide isobutylacétique. (Rohn — Mixter.)

ÉTHER ÉTHYL-DIISOBUTYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H[C^8H^9]^2[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Diisobutylacétylacétate d'éthyle.*

On l'obtient à l'aide du dérivé sodé de l'éther précédent et de l'iodure d'isobutyle. Il bout à 250°-253°; sa densité à 10° est de 0,947. (Mixter.)

ÉTHER ÉTHYL-HEPTYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H^2[C^{14}H^{15}][C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Heptylacétylacétate d'éthyle.*

L'éther normal se prépare en chauffant molécules d'alcoolate de sodium (en solution alcoolique à 8 pour 100), d'éther acétylacétique et d'iodure d'heptyle normal; on traite le produit de la réaction par l'eau pour enlever le sel de soude, et l'on rectifie le produit insoluble dans l'eau.

C'est un liquide bouillant à 271°-273°; sa densité à 17°,7 est de 0,932. Sous l'influence de la potasse alcoolique, il se dédouble en alcool, acide carbonique et *méthyloctylkétone*, et sous l'influence de la potasse solide, en acide acétique et acide nonylique. (Jourdan.)

ÉTHER ÉTHYL-DIHEPTYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H[C^{14}H^{15}]^2[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Diheptylacétylacétate d'éthyle.*

On l'obtient en chauffant pendant deux jours, au bain-marie, l'éther précédent avec de l'alcoolate de sodium et de l'iodure d'heptyle normal.

C'est un liquide bouillant à 331°-333°; sa densité est de 0,89 à la température de 17°,5. Il se dédouble, sous l'influence d'une solution de potasse à 20 pour 100, en alcool, acide carbonique et en un kétone $C^{34}H^{34}O^2$; si la solution de potasse est plus concentrée (à 80 pour 100), il se décompose en alcool, acide acétique et acide diheptylacétique $C^{32}H^{32}O^4 = C^4H^2[C^{14}H^{15}]^2O^4$. (Jourdan.)

ÉTHER ÉTHYL-OCTYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H^2[C^{16}H^{17}][C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Octylacétylacétate d'éthyle.*

On l'obtient comme le dérivé heptylique correspondant, en employant l'iodure d'octyle normal; on le rectifie en le distillant sous pression réduite.

C'est un liquide bouillant à 280°-282°; sa densité à 17°,5 est de 0,935. Chauffé avec la potasse alcoolique, il se dédouble en acide carbonique, *méthylmonylkétone* $C^{22}H^{22}O^2$ et acide caprique $C^{20}H^{20}O^4$. (Guthzeit.)

ÉTHER ÉTHYL-DIOCTYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H[C^{16}H^{17}]^2[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Dioctylacétylacétate d'éthyle.*

On l'obtient en chauffant l'éther précédent avec de l'iodure d'octyle normal et de l'alcoolate de sodium; on rectifie sous pression réduite.

Il est liquide; il bout sous la pression de 760mm à 340°-342°, et sous celle de

90^{mm} à 263°-265°. La potasse alcoolique le décompose avec formation d'acide carbonique, de *dioctylacétone* $C^{38}H^{38}O^2$ et d'acide isostéarique $C^{36}H^{36}O^4$. (Guthzeit.)

ÉTHER ÉTHYL-ALLYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H^2[C^6H^5][C^4H^5O^2]O^4)$.

Syn. : *Allylacétylacétate d'éthyle.*

On le prépare en traitant par l'iodure ou le bromure d'allyle l'éther acétylacétique sodé dissous dans la benzine.

C'est un liquide bouillant à 206°. Densité à 17°,5 = 0,982 (par rapport à l'eau à 20°). Bouilli avec l'eau de baryte, il donne l'*allylacétone* $C^6H^5[C^6H^5]O^2$, bouillant à 128°-130°. Distillé avec l'éthylate de sodium, il donne de l'allylacétate d'éthyle (bouillant à 142°-144°), lequel fournit par saponification l'acide allylacétique $C^4H^3[C^6H^5]O^4$ bouillant à 182°. Par oxydation il donne de l'acide succinique, et par hydrogénation de l'acide α-allyl-β-oxybutyrique. (Zeidler.)

ÉTHER ÉTHYL-DIALLYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H[C^6H^5]^2[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Diallylacétylacétate d'éthyle.*

Cet éther prend naissance en même temps que le précédent; on l'en sépare par des rectifications méthodiques répétées. C'est un liquide bouillant à 241°; sa densité à 25° = 0,948 (par rapport à l'eau à 17°,5). Traité par les alcalis, il donne le *diallylacétone* $C^6H^4[C^6H^5]^2O^2$ (bouillant à 221°-222°). (Reboul.)

ÉTHER ÉTHYL-ALLYLMÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H[C^6H^5][C^2H^3][C^4H^3O^2]O^4)$.

On traite l'allylacétacétate d'éthyle par l'iodure de méthyle et l'éthylate de sodium. Il distille à 209°-210°. (James.)

ÉTHER ÉTHYL-BENZYLACÉTYLACÉTIQUE $(C^4H^4)(C^4H^2[C^{14}H^7][C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Benzylacétylacétate d'éthyle.*

On l'obtient, comme tous ses analogues, en employant l'iodure de benzyle.

Il constitue un liquide épais, bouillant à 276° (Conrad); densité à 18°,4 = 1,083. Traité par les alcalis étendus, il donne le *benzylacétone* $C^6H^5[C^{14}H^7]O^2$ bouillant à 235°-237°, et par les alcalis concentrés l'acide benzylacétique $C^4H^3[C^{14}H^7]O^4$. L'hydrogène naissant le convertit en acide α-benzyl-β-oxybutyrique fusible à 152°-155°. (Ehrlich — Seseman.)

A l'aide du benzylacétylacétate d'éthyle, on prépare par les procédés habituels :

1° Un corps qui se présente sous forme d'un liquide épais et qui paraît être l'*éther éthylique* de l'*acide dibenzylacétylacétique*. Ce corps, saponifié par les alcalis, donne un acide dibenzylacétique $C^4H^2[C^{14}H^7]^2O^4$, fusible à 85°-86°. (Ehrlich.)

2° L'*éther éthylique* de l'*acide méthylbenzylacétylacétique* $(C^4H^4)(C^4H[C^2H^3][C^{14}H^7][C^4H^3O^2]O^4)$. Cet éther est liquide; il bout à 287°; sa densité à 23° est de 1,046. Saponifié par les alcalis étendus, il fournit un acide *méthylbenzylacétique* ou *benzylpropionique* $C^{20}H^{12}O^4$ fusible à 34°, bouillant à 275°, dont l'*éther éthylique* bout à 295°-298°. (Conrad.)

On voit, par cet exposé, à quelle multiplicité de synthèses importantes se prêtent l'éther acétylacétique et ses dérivés. On comprendra mieux maintenant pourquoi les résultats obtenus par Frankland et Duppa étaient si compliqués.

« Cette complication même résultait de la complexité des circonstances dans lesquelles ces deux savants chimistes se plaçaient à leur insu.

« Ils dissolvaient du sodium dans de l'éther acétique et ajoutaient au produit de la réaction de l'iodure d'éthyle, par exemple, en quantité correspondant au sodium employé. Ils obtenaient de l'éther ordinaire, puis les éthers des acides éthylacétique, diéthylacétique, éthylacétylacétique et diéthylacétylacétique. Ces phénomènes s'expliquent aisément en tenant compte de la présence de l'éthylate de sodium et de l'éther éthylacétylsodacétique.

« L'iodure d'éthyle donne, en réagissant sur l'éthylate de sodium, de l'éther ordinaire, et en réagissant sur l'éther acétylsodacétique, de l'éther éthylacétylsodacétique.

« Ce dernier, en réagissant sur l'éthylate de sodium, fournit, d'une part, de l'éthylacétate d'éthyle, d'autre part, de l'éther éthylacétylsodacétique.

« Celui-ci, en présence d'iodure d'éthyle, donne l'éther diéthylacétylacétique.

« Enfin, l'éthylate de sodium décompose en partie ce dernier pour former l'éther diéthylacétique. »

(Demarçay. *Dict. de Wurtz, supplément*, p. 29.)

L'éther acétylacétique et son dérivé sodé se combinent encore à un très grand nombre de composés tels que les amides, les hydrazines, les aldéhydines, les amines, l'ammoniaque, etc., etc., pour donner naissance à des dérivés nombreux et variés. L'étude de ces corps sera faite à l'article spécial qui se rapporte à chacune de ces catégories de composés.

§ II

ÉTHERS HOMOLOGUES DE L'ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE

Les éthers acétiques des autres alcools de la série grasse, homologues de l'alcool éthylique, paraissent se comporter à l'égard du sodium de la même façon que l'éther éthylacétique.

En opérant avec les éthers acétiques des alcools méthylique, isobutylique et isoamylique, comme avec l'éther éthylacétique pour la préparation de l'éther éthylacétylacétique, on a obtenu des dérivés analogues à ce dernier, dérivés qui sont les éthers méthylique, isobutylique et isoamylique de l'acide acétylacétique non isolé.

1. ÉTHER MÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE $C^2H^2(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Acétylacétate de méthyle, — Acide méthyldiacétique.*

Il bout à 169°-170° (corr.). Densité à 9° = 1,037. Chauffé avec un acide éner-

gique ou avec un alcali, il se dédouble en alcool méthylique, acide carbonique et acétone.

Son dérivé sodé $C^2H^2(C^4H^2Na[C^4H^3O^2]O^4)$ se prépare comme celui de l'éther éthylique. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool. Il se décompose, lorsqu'on le chauffe seul, en acide carbonique, alcool méthylique, acétone et soude, et lorsqu'on le chauffe dans un courant d'acide carbonique à 170°, en éthers méthylacétique et méthylacétylacétique ; il reste alors un résidu de déshydracétate de sodium. (Brandes.)

Il donne naissance à deux dérivés de substitution méthylique, qui sont :

1° L'éther méthylméthylacétylacétique $(C^2H^2)(C^4H^2[C^2H^3][C^4H^3O^2]O^4)$.

(*Méthylacétylacétate de méthyle, — Méthyldiacétate de méthyle.*)

On l'obtient en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'éther méthylacétylacétique ou acétylsodacétate de méthyle.

Il bout à 177°,4 (corr.); sa densité à 9° est de 1,020. (Conrad et Limpach.)

2° L'éther méthyléthylacétylacétique $(C^2H^2)(C^4H^2[C^4H^5][C^4H^3O^2]O^4)$.

(*Éthylacétylacétate de méthyle, — Méthyldiacétate de méthyle.*)

On l'obtient, comme le précédent, en remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle.

Il bout à 189°,7 (corr.); sa densité à 14° est de 0,995. (Brandes.)

ÉTHER ISOBUTYLACÉTYLACÉTIQUE $C^8H^8(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Acétylacétate d'isobutyle.*

C'est un liquide bouillant à 202°-206°. Densité à 0° = 0,979 ; à 23° = 0,952. (Emmerling et Oppenheim.)

III. ÉTHER ISOAMYLACÉTYLACÉTIQUE $C^{10}H^{10}(C^4H^3[C^4H^3O^2]O^4)$.

Syn. : *Acétylacétate d'isoamyle.*

C'est un liquide bouillant à 223°-225°. Densité à 10° = 0,954 (par rapport à l'eau à 17°,5).

Il dissout le sodium en dégageant de l'hydrogène et en donnant naissance à un dérivé sodé, l'*éther isoamylacétylsodacétique*. Celui-ci, chauffé avec l'iodure d'éthyle, donne :

L'éther isoamyléthylacétylacétique $(C^{10}H^{10})(C^4H^2[C^4H^5][C^4H^3O^2]O^4)$ ou *Éthylacétylacétate d'isoamyle.*

Ce composé est un liquide bouillant à 233°-236° ; sa densité à 26° est égale à 0,937 (par rapport à l'eau à 17°,5). (Conrad.)

CHAPITRE XVI

ÉTHERS D'ALCOOLS, DE PHÉNOLS ET D'ACIDES A FONCTIONS MULTIPLES

EUGÉNOL

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{12}O^{4} = C^{18}H^{6}(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})$.
{ Atom. . . $C^{10}H^{12}O^{2} = C^{9}H^{8}.OH.CH^{3}O$.

L'eugénol est considéré comme l'éther monométhylique d'un phénol diatomique hypothétique dérivé du phénylpropylène. Il a été connu longtemps sous le nom d'acide eugénique, mais sa constitution n'a été établie qu'à la suite des travaux d'Erlenmeyer, de Græbe et Borgmann, de Tiemann et de Wassermann.

L'eugénol existe dans un grand nombre d'huiles essentielles oxygénées, notamment dans l'huile de girofle (*Caryophyllus aromaticus*), dont il constitue les 92 centièmes, et dans celle du piment de la Jamaïque (*Myrtus pimenta*) (Bonastre). On le rencontre également dans l'huile de laurier (*Laurus nobilis*) (Gladstone), dans l'essence de cannelle de Ceylan (*Cinnamomum zeylandicum*) (Stenhouse), et dans celle de cannelle blanche (*Cannella alba*) (Wöhler).

Il paraît prendre naissance lorsqu'on traite l'alcool coniférylique par l'amalgame de sodium. (Tiemann.)

Extraction. — On distille avec de l'eau les fruits non épanouis du *Caryophyllus aromaticus* (clous de girofle), on sépare l'huile essentielle qui est un mélange d'eugénol et d'un carbure isomère du térébenthène, et on dissout 3 parties de cette essence dans une solution de potasse au 1/10. L'eugénol se transforme en eugénol potassé soluble dans l'eau, et le carbure d'hydrogène vient surnager. On décante la solution alcaline, et on l'acidule par l'acide chlorhydrique pour mettre en liberté l'eugénol qui se dépose à l'état d'une huile brunâtre. Celle-ci est lavée à l'eau distillée, séchée autant que possible d'abord par décantation, puis avec du papier buvard, et enfin rectifiée. (Erlenmeyer.)

Propriétés. — L'eugénol est un liquide incolore, très réfringent; il bout à 247°,5 sous la pression de 765^{mm}; sa densité est de 1,077 à 0° et de 1,063 à

18°,5 (Wassermann). Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions alcooliques colorent en bleu le perchlorure de fer et réduisent l'azotate d'argent ammoniacal. Lorsqu'on le maintient à l'abri de l'air il ne se colore pas. Il distille sans altération lorsqu'on ne le soumet pas à une distillation trop prolongée.

Il est très vivement attaqué, même à froid, par le mélange d'acide sulfurique et bichromate de potasse, et se transforme complètement en anhydride carbonique, acide acétique et eau (Wassermann). Mis en solution alcaline et chauffé avec du permanganate de potasse, il s'oxyde et se transforme en vanilline et en un polymère de l'eugénol, fusible vers 105° (Erlenmeyer). Lorsque l'oxydation par le permanganate a lieu en solution acétique, il se forme de l'acide vanillique à l'état de dérivé acétylique (voir *Éther méthylprotocatéchique*) (Erlenmeyer). Fondu avec la potasse, il fournit de l'acide protocatéchique (Hlasiwetz et Grabowski).

Les autres réactions, telles que l'action de l'acide iodhydrique, du perchlorure de phosphore, de l'anhydride phosphorique, ou la distillation sèche effectuée en présence de zinc ou de baryte, n'ont donné aucun résultat certain, aucun produit bien défini.

L'eugénol, en vertu de sa fonction phénolique restée libre, et comme tous ses analogues, forme des dérivés alcalins qui sont de véritables alcoolates :

$$C^{20}H^{11}KO^4 — C^{20}H^{11}NaO^4 — C^{20}H^{11}BaO^4.$$

Ces dérivés sont cristallins, mais peu stables.

DÉRIVÉS ÉTHÉRÉS DE L'EUGÉNOL

L'eugénol, étant à la fois un éther et un phénol monoatomique, est encore susceptible d'échanger la deuxième molécule d'eau du phénol hypothétique qui lui a donné naissance contre une molécule d'un autre alcool. Ces dérivés ont été étudiés par Cahours. On ne peut pas les obtenir par éthérification directe ; on les prépare par double décomposition entre l'eugénol potassé et un iodure alcoolique. Pour cela, on chauffe au bain-marie, dans des tubes scellés, pendant quelques heures, un mélange de 100 parties d'eugénol, 100 parties de l'iodure alcoolique correspondant et 35 parties de potasse dissoute dans l'alcool absolu. Après quelques heures, on traite le contenu du ballon par l'eau ; on lave l'huile qui se sépare d'abord avec une solution de potasse pour enlever l'excès d'eugénol, puis à l'eau distillée ; enfin on la rectifie. (Cahours.)

C'est ainsi que l'on a obtenu les dérivés suivants :

MÉTHYL-EUGÉNOL $C^{20}H^{10}O^2(C^2H^4O^2)$ — $C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^2H^4O^2)$.

Il a été obtenu par Græbe et Borgmann à l'aide de l'eugénol sodé et de l'iodure de méthyle, méthode calquée sur celle donnée antérieurement par Cahours.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau ; sa densité à

0° est de 1,047. Il bout à 237°-239° (Græbe et Borgmann), à 240° (Cahours), à 244° (Wassermann).

Mis en solution acétique et traité par le bichromate de potasse, il s'oxyde et fournit l'acide diméthylprotocatéchique (voir ce mot) fusible à 180°. (Græbe et Borgmann.)

Sa solution éthérée traitée par le brome, laisse déposer, par évaporation, de fines aiguilles blanches fusibles à 77°-78°, qui constituent le *bromure de méthyl-eugénol bromé* $C^{12}H^{15}Br^{3}O^{4} = C^{18}H^{5}Br(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})Br^{2}$. Ce corps, traité en solution alcoolique par la grenaille de zinc, perd Br^{2} et se transforme en *méthyl-eugénol bromé* $C^{22}H^{15}BrO^{4} = C^{18}H^{5}Br(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})$: ce dernier est une huile incolore bouillant à 190° sous la pression de 20 millimètres ; sa densité à 0° est de 1,39. (Wassermann.)

ÉTHYL-EUGÉNOL $C^{20}H^{10}O^{2}(C^{4}H^{6}O^{2}) — C^{18}H^{6}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2})$.

Préparation. — Au mode de préparation général indiqué par Cahours, on peut substituer avantageusement le suivant : on ajoute peu à peu 33 parties de bromure d'éthyle à 50 parties d'eugénol dissoutes dans une liqueur renfermant 40 parties d'eau et 17 parties de potasse caustique ; on chauffe au bain-marie, dans un appareil à reflux, jusqu'à disparition du bromure d'éthyle. L'éthyl-eugénol se sépare sous forme d'une couche huileuse qu'on recueille et qu'on purifie, comme le méthyl-eugénol et ses analogues, par le procédé indiqué par Cahours (voir plus haut).

Propriétés. — C'est une huile incolore, bouillant à 254° sous la pression de 761^{mm}; sa densité est de 1,026 à 0°, et de 1,011 à 18°,5. Oxydé en solution acétique par le bichromate de potasse, il fournit, suivant que l'on pousse plus ou moins loin l'oxydation, l'éthyl-vanilline ou l'acide éthyl-vanillique, c'est-à-dire l'aldéhyde ou l'acide éthylméthylprotocatéchique. (Tiemann, — Wassermann.)

L'éthyl-eugénol donne deux dérivés bromés correspondant terme pour terme aux dérivés méthyliques, savoir :

L'*éthyl-eugénol bromé* $C^{18}H^{5}Br(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2})$: prismes rhombiques, transparents, doués d'une fluorescence rose, fusibles à 48°. On le prépare en faisant bouillir la solution alcoolique de bromure d'éthyl-eugénol bromé avec de la grenaille de zinc, évaporant à siccité, enlevant le bromure de zinc par l'eau et faisant cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant.

Le *bromure d'éthyl-eugénol bromé* $(C^{18}H^{5}Br(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2})Br^{2}$: fines aiguilles blanches fusibles à 80°, solubles dans l'acool bouillant et dans l'éther. On le prépare en traitant par le brome, jusqu'à ce que la coloration jaune du brome persiste, une solution éthérée d'éthyl-eugénol. (Wassermann).

Dans la rectification de l'éthyl-eugénol il reste, lorsque le thermomètre a atteint 238°, un résidu goudronneux déposant à la longue des cristaux. Ceux-ci, lavés à l'éther et purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant, présentent la composition de l'éthyl-eugénol, dont ils constituent par conséquent un

polymère. Ils fondent à 125° et sont sublimables sans décomposition. (Wassermann.)

PROPYL-EUGÉNOL $(C^{20}H^{10}O^2)(C^6H^8O^2) - C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^6H^8O^2)$.

Liquide bouillant à 263°-265°; densité à 16° = 1,0024. Délayé dans dix fois son poids d'eau et traité par une solution étendue et chaude de permanganate de potasse, il s'oxyde et fournit le sel de potassium de l'acide propylvanillique ou propylméthylcatéchique. (Cahours.)

L'**ISOPROPYL-EUGÉNOL** isomère du précédent, bout à 252°-254°; sa densité à 17° est de 0,999. Oxydé par le permanganate, il donne l'acide isopropylméthylcatéchique. (Cahours.)

BUTYL-EUGÉNOL $C^{20}H^{10}O^2(C^8H^{10}O^2) - C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^8H^{10}O^2)$.

Liquide ambré, bouillant à 272°-274°; densité à 0° = 0,985. Par oxydation il se transforme en acide butylméthylprotocatéchique. (Cahours.)

AMYL-EUGÉNOL $C^{20}H^{10}O^2(C^{10}H^{12}O^2) - C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^{10}H^{12}O^2)$.

Il distille à 283°-285°; sa densité à 16° est de 0,976; il fournit par oxydation l'acide amylméthylprotocatéchique. (Cahours.)

HEXYL-EUGÉNOL $C^{20}H^{10}O^2(C^{12}H^{14}O^2) - C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^{12}H^{14}O^2)$.

Liquide bouillant à 296°-300°. (Cahours.)

ALLYL-EUGÉNOL $C^{20}H^{10}O^2(C^6H^6O^2) - C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^6H^6O^2)$.

Il bout entre 267° et 270°; sa densité à 15° est égale à 1,018. Il se polymérise sous l'influence de la chaleur. (Cahours.)

En substituant dans ces préparations à l'iodure d'un radical monoatomique l'iodure ou mieux le bromure d'un radical diatomique, et remplaçant les rectifications par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, on obtient des éthers de l'eugénol dérivant des alcools diatomiques. C'est ainsi que l'on obtient avec le bromure d'éthylène ou le bromure de propylène les deux corps suivants :

ÉTHYLÈNE-EUGÉNOL $(C^{20}H^{10}O^2)^2(C^4H^6O^4) - C^{36}H^{12}(C^2H^4O^2)^2(C^4H^6O^4)$.

Il cristallise de sa solution éthérée en prismes brillants, fusibles à 89°, solubles dans l'éther froid, dans la benzine, le toluène, l'éther acétique, l'acide acétique bouillants. Lorsqu'on l'oxyde par le permanganate de potasse, il fournit un acide qui est très probablement l'acide éthylène-diméthylprotocatéchique. (Cahours.)

PROPYLÈNE-EUGÉNOL $(C^{20}H^{10}O^2)^2(C^6H^8O^4) - C^{56}H^{12}(C^2H^4O^2)^2(C^6H^8O^4)$.

(*Dérivé du bromure de propylène normal.*)

Il cristallise en petits prismes orthorhombiques de 150° environ, incolores, très brillants, fusibles à 85°,5. [Faces *m*, g^1, H^2. Plan des axes optiques parallèle à g^1. Aplatissement suivant g^1 (Descloizeaux)]. Oxydé par le permanganate de potasse, il donne l'acide propylène-diméthylprotocatéchique. (Cahours.)

Le **propylène-eugénol** isomère du précédent, que l'on prépare au moyen du bromure de propylène ordinaire, se forme plus difficilement. Il cristallise en aiguilles fusibles à 56°-58°. (Cahours.)

ACÉTYLE-EUGÉNOL $C^{20}H^{10}O^2(C^4H^4O^4) - C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^4H^4O^4)$.

Syn. : *Acétate d'eugénol.*

On le prépare en faisant bouillir pendant 5 ou 6 heures, dans un appareil à reflux, l'eugénol avec son poids d'anhydride acétique. On distille alors le produit de la réaction en recueillant ce qui passe à 270° : ce liquide se prend par refroidissement en cristaux que l'on sèche en les exprimant.

L'acétyle-eugénol fond à 30°-31°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Les alcalis le dédoublent à 100° en acétate et eugénate alcalins. Oxydé par le permanganate de potasse, il fournit l'acétovanilline et l'acide acétylvanillique ou acétylméthylprotocatéchique ; il se forme en même temps, suivant les conditions de préparation, de l'acide acétyl-α-homovanillique (voir ces mots). (Tiemann et Nagai.)

BENZOILE-EUGÉNOL $C^{20}H^{10}O^2(C^{14}H^6O^4) - C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^{14}H^6O^4)$.

Syn. : *Benzoate d'eugénol.*

On l'obtient en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur l'eugénol.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 50°-55°. (Cahours.)

On obtient de même le **toluyle-eugénol** $C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^{16}H^8O^4)$ et le **cuminyle-eugénol** $(C^{18}H^6(C^2H^4O^2)(C^{20}H^{12}O^4)$, corps cristallisés en fines aiguilles. (Cahours.)

ALCOOL ANISIQUE

L'alcool anisique $C^{16}H^{10}O^4$ est un alcool-éther : c'est l'éther méthylique $C^{14}H^4(H^2O^2)(C^2H^4O^2)$ de l'alcool oxybenzylique $C^{14}H^8O^4$. (Voir *Encyclopédie chimique*, ALCOOLS, p. 682).

Traité par l'acide chlorhydrique gazeux, il fournit un *éther chlorhydrique*, $C^{14}H^4(HCl)(C^2H^4O^2)$: liquide huileux peu stable.

Cet éther anisylchlorhydrique traité, par le méthylate de sodium, donne nais-

sance à un éther *diméthylique* $C^{14}H^4(C^2H^4O^2)(C^2H^4O^2)$: liquide bouillant à 225°,5 sous la pression de 758 millimètres. (Cannizzaro.)

ALCOOL VANILLIQUE

L'alcool vanillique $C^{16}H^{10}O^6$ peut, lui aussi, être envisagé comme l'éther monométhylique $C^{14}H^6(H^2O^2)(H^2O^2)(C^2H^4O^2)$ d'un alcool diphénol, l'alcool protocatéchique hypothétique $C^{14}H^6(H^2O^2)^3$. (Voir *Encyclopédie chimique*, Alcools, p. 686.)

ÉTHERS DU TÉTRAOXYDIPHÉNOQUINONE

On peut considérer ce produit dérivé de l'hexaoxydiphényle (voir *Encyclopédie chimique*, Phénols hexatomiques) comme un quinon possédant encore quatre atomicités phénoliques : $C^{24}H^8O^{12} = C^{24}(H^2O^2)^4(O^2)^2$.

Ses éthers dérivent des éthers du pyrogallol par oxydation.

ÉTHER TÉTRAMÉTHYLIQUE $C^{32}H^{16}O^{12} — C^{24}(C^2H^4O^2)^4(O^2)^2$.

Syn. : *Cédriret, — Cérulignone.*

On dissout l'éther diméthylique du pyrogallol dans l'acide acétique et on y ajoute peu à peu du bichromate de potasse ; le cédriret se dépose au fur et à mesure de sa production, sous forme d'une poudre amorphe.

Ce corps est insoluble dans la plupart des dissolvants ; pour le faire cristalliser on le dissout dans le phénol chaud et on additionne cette solution d'alcool jusqu'à ce qu'elle se trouble ; il cristallise par refroidissement en aiguilles d'un bleu violet. (Hofmann.)

Traité par les agents réducteurs (sulfhydrate d'ammoniaque, amalgame de sodium, zinc et acide sulfurique), il se transforme en hydrocérulignone ou hydrocédriret $C^{32}H^{18}O^{12}$, corps dont la constitution n'est pas établie.

L'action des autres réactifs n'est qu'imparfaitement connue.

ÉTHER TÉTRAÉTHYLIQUE $C^{40}H^{24}O^{12} — C^{24}(C^4H^6O^2)^4(O^2)^2$.

Syn. : *Éthylcédriret, — Éthylcérulignone.*

On le prépare, comme le précédent, à l'aide de l'éther diéthylique du pyrogallol. En laissant refroidir lentement la solution acétique qui s'est légèrement échauffée par l'action oxydante du bichromate, il se dépose en prismes volumineux colorés en rouge cramoisi par réflexion et doués des reflets de la cantharide.

Il est insoluble dans presque tous les dissolvants, sauf dans l'alcool chaud.
Sa solution alcoolique, traitée par un courant de gaz sulfureux, se décolore rapidement et laisse déposer de l'hydroéthylcérulignone ou hydroéthylcédriret $C^{40}H^{26}O^{12}$. Ce corps cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 176°, et transformables sous l'influence des agents oxydants les plus faibles en éthylcédriret ou éthylcérulignone. (Hoffmann.)
La constitution de ces deux corps, éthylcédriret et hydroéthylcédriret, n'est d'ailleurs pas mieux connue que celle du cédriret et de l'hydrocédriret.

ÉTHERS D'ACIDES A FONCTION MULTIPLE OU PEU CONNUE

Éther méthylique de l'acide **aldéhydométhylprotocatéchique**, ou **aldéhydovanillique** $(C^2H^2)(C^{18}H^{18}O^{10})$.

On le prépare en chauffant l'acide avec de l'iodure de méthyle et de la potasse dissoute dans l'alcool méthylique. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 134°-135°. (Tiemann et Mendelsohn.)

Éther méthylique de l'acide **isopianique** $(C^2H^2)(C^{20}H^{10}O^{10})$.

Il prend naissance dans la réaction qui sert à préparer l'éther précédent. Il est fusible à 98°-99°. (Tiemann et Mendelsohn.)

Éther méthylique de l'acide **noropianique**. (Voir *Encyclopédie chimique*, Acides organiques, *Acide méthylnoropianique*.)

Éther diméthylique de l'acide **noropianique**. (Voir *Encyclopédie chimique*, Acides organiques, *Acide opianique*).

ÉTHERS EUPITTONIQUES

Éther diméthyl-eupittonique $(C^2H^2)^2C^{50}H^{26}O^{18}$: aiguilles jaunes, fusibles vers 100°.

Éther diéthyl-eupittonique $(C^4H^4)^2C^{50}H^{26}O^{18}$: cristaux fusibles à 201°-202°.

On les prépare par double décomposition entre les sels de sodium et un iodure alcoolique.

Éther diacétyle-eupittonique $C^{30}H^{22}[C^{4}H^{4}O^{4}]^{2}O^{14}$: aiguilles jaunes, fusibles vers 265° avec décomposition partielle.

Éther dibenzoyl-eupittonique $C^{30}H^{22}[C^{14}H^{6}O^{4}]^{2}O^{14}$: fins cristaux jaunes, fusibles à 232°.

On prépare ces deux éthers en chauffant l'eupittonate de sodium avec l'anhydride acétique ou l'anhydride benzoïque. (Hoffmann.)

CHAPITRE XVII

ÉTHERS DES ALCOOLS SILICIQUES

Pour les éthers des alcools siliciques, c'est-à-dire des alcools dans lesquels le carbone est remplacé en totalité ou en partie par du silicium, voir *Encyclopédie chimique*, Alcools, p. 663, 664, 665.

ADDITIONS [1].

ÉTHERS DU MENTHOL [2]

ÉTHER CHLORHYDRIQUE $C^{20}H^{18}(HCl)$.

On sature de gaz chlorhydrique sec un mélange à parties égales de menthol et d'éther anhydre ; on distille l'éther; on lave le résidu avec une solution de carbonate de soude et on le dessèche dans le vide.

Le corps ainsi préparé ne bout qu'en se décomposant, et ne possède pas de propriétés plus nettes que celui que Walter et Oppenheim ont obtenu par d'autres procédés. (Arth.)

ÉTHER CARBONIQUE $(C^{20}H^{18})^2C^2H^2O^6$.

On le rencontre dans les résidus de la préparation du menthyl-uréthane effectuée par l'action du cyanogène sur le menthol sodé, formation analogue à celle qui donne naissance (Haller) à l'éther carbonique neutre du camphol.

Les eaux-mères alcooliques qui ont laissé déposer les cristaux de menthyl-uréthane sont mises à bouillir avec de l'eau pendant trois jours ; le résidu est ensuite épuisé par l'alcool bouillant qui abandonne par refroidissement l'éther carbonique neutre du menthol.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 105°, très solubles dans l'alcool chaud, la benzine et l'éther. (Arth.)

ÉTHER BENZOÏQUE $C^{20}H^{18}(C^{14}H^6O^4)$.

On chauffe à 170°, en vase clos, proportions équivalentes d'acide benzoïque et de menthol. Les cristaux qui se forment par refroidissement sont lavés avec une solution alcaline et purifiés par cristallisation dans l'alcool.

Il constitue des prismes rhombiques fusibles à 54°, volatils vers 230° avec décomposition particlle. Il est lévogyre : $\alpha_D = -90°,92$. (Arth.)

ÉTHER SUCCINIQUE ACIDE $C^{20}H^{18}(C^8H^6O^8)$.

On chauffe molécules égales de menthol et d'anhydride succinique à 110° pen-

1. Les publications nouvelles qui ont paru pendant l'impression de cet ouvrage ont été introduites dans le texte sous forme de notes; celle-ci, à cause de sa longueur. a dû être reportée à la fin, sous forme d'addition.

2. Voir page 460 et suiv.

dant 36 à 40 heures. Les cristaux formés par le refroidissement de la masse sont lavés avec une solution alcaline; il se sépare un liquide huileux qui est de l'éther succinique neutre, on l'enlève, on acidule par de l'acide acétique la solution chauffée à 180°, et on laisse refroidir: il se sépare une nouvelle couche huileuse qui se concrète par refroidissement.

Ce corps fond à 62°; il est peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool froid. Il est lévogyre : $\alpha_D = -59°,63$.

Il forme avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi qu'avec l'argent, des sels bien cristallisés. (Arth.)

Éther succinique neutre $(C^{20}H^{18})^2C^{18}H^6O^8$.

On le prépare en chauffant à 140°-150°, pendant 48 heures, deux molécules de menthol avec une molécule d'acide succinique, on le purifie comme l'éther benzoïque.

Il cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 62°, bouillant à 220° avec décomposition partielle. Il est lévogyre : $\alpha_D = -81°,52$. (Arth.)

Éther ortho-phtalique acide $C^{20}H^{18}(C^8H^6O^8)$.

On l'obtient comme l'éther succinique acide; les cristaux sont lavés à l'eau froide et séchés à la température de 50°-60°.

Il cristallise en aiguilles microscopiques fusibles à 110°. Il est lévogyre : $\alpha_D = -105°,55$. (Arth.)

Éther ortho-phtalique neutre $(C^{20}H^{18})^2C^{16}H^6O^8$.

On le prépare comme l'éther succinique neutre.

Il cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 133°, peu solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans l'éther froid. Il est lévogyre : $\alpha_D = -94°,72$. (Arth.)

Les éthers du menthol se comportent sous l'influence de la chaleur comme les éthers des alcools tertiaires : tous, à part l'éther carbonique neutre, chauffés en vase clos, pendant quelques heures, à la température de 220°-230°, se scindent complètement en acide et en menthène. (Arth.)

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES PRINCIPAUX MÉMOIRES PUBLIÉS SUR LES ÉTHERS OU SUR DES SUJETS QUI S'Y RATTACHENT [1]

EXPLICATION DES PRINCIPALES ABRÉVIATIONS

Compt. rend. — Compte Rendus de l'Académie des Sciences de Paris.
Ann. Chim. et Phys. — Annales de Chimie et de Physique.
Bull. Soc. chim. — Bulletin de la Société chimique de Paris.
J. Pharm. et Chim. — Journal de Pharmacie et de Chimie.
Mon. Quesneville. — Moniteur scientifique du Dr Quesneville.
Ann. der Chem. und Pharm. — Annalen der Chemie und Pharmacie.
Liebig's Ann. — Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie).
D. chem. Gesell. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
J. für pr. Chem. — Journal für praktische chemie.
Z. für Chem. — Zeitschrift für Chemie.
Ann. Pogg. — Poggendorff's Annalen der Physik.
Jahr. Chem. — Jahresbericht der Chemie.
J. of the chem. Soc. — Journal of the chemical Society of London.
G. chim. ital. — Gazetta chimica italiana.

A

ABELJANZ. Recherches sur l'éther bichloré, *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 74.
— Sur l'éther chloré, *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 162.
AGUIAR. Sur quelques dérivés des diamidonaphtalines α et β, *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 306.

1. Les chiffres placés entre crochets indiquent les séries d'un même recueil. Les chiffres placés entre parenthèses à la suite de l'indication de la première page d'un mémoire, indiquent la page de ce mémoire où il est plus spécialement traité des éthers.

Lorsque des notes précédemment publiées dans divers recueils ont été réunies dans un mémoire d'ensemble, c'est toujours ce dernier mémoire qui a été cité et non pas les notes préliminaires.

Lorsqu'un mémoire figure aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, ou au Bulletin de la Société chimique de Paris, ou dans d'autres publications, et aux Annales de Chimie et de Physique, c'est à ce dernier recueil que nous avons renvoyé le lecteur.

ALLIHN. Action du chlorure de sulfuryle sur l'acétoacétate d'éthyle, *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 567 et 569.
ALSBERG. Sur un nouveau mode de formation de la diéthylchlorhydrine, *Z. für Chem.*, t. I, p. 38.
AMMANN. Action de l'hydrogène naissant sur l'essence d'amandes amères, *Z. für Chem.*, t. VII, p. 83.
ANDREÆ. Sur le nitroazophénélol et le nitroparaazophénétol, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 515
ANSCHÜTZ. Éthers des acides maléique et fumarique, *D. chem. Gesell.*, t. XII, p. 280.
— Sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1538.
— Contribution à l'étude des acides itaconique, citraconique et mésaconique, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 407
— Sur l'acide éthyloxalique, *D. chem. Gesell*, t. XVI, p. 2412.
ANSCHÜTZ ET KINNICUTT. — Sur quelques dérivés de l'acide cinnamique et la préparation de l'acide phénylglycérique, *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 2219
— Sur l'acide phénylglycérique ou stycérique, *D. chem. Gesell*, t. XII, p. 537.
ANSCHÜTZ ET KLINGEMANN. — *D. chem. Gesell.* t. XVIII, p. 1953.
ANSCHÜTZ ET PICTET. — Sur les éthers tartriques et paratartriques, *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1175.
ARCET [D']. Sur le chloroéthéral, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXVI, p. 108.
— Essai sur l'acide succinique et quelques-unes de ses combinaisons, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LVIII. p. 291.
ARMSTRONG. Action de l'alcoolate de sodium sur l'oxalate d'éthyle st sur d'autres éthers, *Chemical News*, t. XXIX, p. 44.
ARONSTEIN. Sur la transformation du bromure de propyle normal en bromure d'isopropyle sous l'influence de la chaleur. *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 607.
ARPPE. Sur quelques produits d'oxydation des corps gras, *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 54.
ARTH. Études de quelques dérivés du menthol, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. VII, p. 433.
ATKINSON Sur la monoacétine du glycol et sur la préparation du glycol, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIX, p. 232.

B

BAEYER. Éther propargylique obtenu au moyen de la trichlorhydrine. *Ann. der Chem. und Pharm.*. t. CXXXVIII, p. 196 (LXII nouvelle série).
BAKHUIS ROOZEBOOM. — Sur le bromure de butyle tertiaire, *D. chem. Gesell*, t. XIV, p. 2396.
BALARD. Mémoire sur l'alcool amylique, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. 294, 518.
BALBIANO. Dérivés de l'alcool amylique de fermentation, *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1437 et 1692.
BALTZER. Sur l'action du chlorure d'acétlye sur le saccharate d'éthyle, *Z. für Chem.*, t. IV, (nouvelle série), p. 219, — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX p. 237 (nouvelle série, t LXXIII)
BANTLIN. Sur le métanitrophénol et ses dérivés, *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 2099 à 2107.
BARBAGLIA. Sur l'acide benzylsulfureux, *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 687.
BARBIER. Sur le fluorène et l'alcool qui en dérive, *Compt. rend.*, t. LXXX, p. 1396.
— Étude sur le fluorène et les carbures pyrogénés, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. VII, p. 479 (p. 506).
BARDY ET BORDET. — Sur la préparation de l'éther méthylformique et de l'alcool méthylique pur. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XVI, p. 561. — *Compt. rend.*, t. LXXXVIII. p. 183. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 532.
BARTH. Sur quelques transformations du phénol, *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 101. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVI, p. 93.
— Sur un dérivé éthéré de la résorcine, *D. chem. Gesell*, t. IX, p. 308.
— Sur l'acide diéthyldioxybenzoïque, *D. chem. Gesell*, t. XI, p. 1569 et t. XII, p. 316.
BARTH ET WEIDEL. — Action de l'acide chlorhydrique sur la résorcine. *D. chem. Gesell.*, t. X. p. 1465.
BARTH ET SENHOFER. — Sur quelques dérivés de l'acide dioxybenzoïque, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXIV, p. 109.
BASSE DE HAMMELN. — Procédé de préparation d'un éther muriatique, *Ann. de Chimie* [1]. t. XL, p. 111.
BASSETT. Sur le carbonate tétréthylique ou orthocarbonate d'éthyle, *Bull. Soc. chim.*, t II, p. 360.

BAUBIGNY. Recherches sur le camphre et sur quelques-uns de ses dérivés, *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XIX, p. 221. — *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 210.
BAUDRIMONT. Sur la préparation de quelques éthers sulfurés, *Compt. rend.*, t. LIV, p. 616.
BAUMAN. Sur la synthèse de l'acide phénysulfurique, *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1715.
— Sur les éthers sulfuriques des phénols, *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1607 à 1916.
— Sur les acides sulfoconjugués dans l'urine, *D. chem. Gesell*, t. XII, p. 69.
— Sur les acides sulfoconjugués dans l'organisme, *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 285.
BAUMSTARCK. Sur quelques réactions de l'acide chlorosulfurique, *Z. für Chem.* t. II (nouvelle série), p. 314.
— Action de l'éthylène sur l'acide chlorosulfurique, *Z. für Chem.*. t. III (nouvelle série), p. 566.
BÉCHAMP. Recherches sur la constitution des éthers, *Compt. rend.*, t. XLI. p. 23.
— Recherches sur le coton-poudre, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLVI, p 338, (p. 354).
BECKÜRTS ET OTTO. — Sur l'acide dichloropropionique dérivé du dichloropropionitrile, *D. chem Gesell*, t. IX, p. 1876, — *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, p. 264.
BEHREND. Action du chlorure de sulfuryle sur les alcools, *D. chem. Gesell*, t, IX, p. 1334.
— Action du bromure sur l'éther sulfocarbonique, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVIII, p. 333.
BEILSTEIN. Action de l'alcoolate de sodium sur les différents éthers et sur l'acide éthylcarbonique, *Compt. rend*, t. XLVIII, p. 960.
BEILSTEIN ET GEITNER. — Sur l'isomérie des toluènes chlorés, *Z. für Chem.*, t. II, p. 507. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 331 (t. LXIII, nouvelle série).
BEILSTEIN ET KOURBATOW. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 574 (*Correspondance russe*).
BELSTEIN ET KUHLBERG. — Sur les produits de substitution du toluène, *Z. für Chem.*, t. III, p. 513
— Sur des alcools et des aldéhydes substitués, *Z. für Chem.*, t. III, p. 467.
BELSTEIN ET WILDERAND. — Sur l'acide nitro-dracylique et ses dérivés, *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 191.
BENDER. Sur un nouveau mode de formation des acides éthylsulfoniques et éthyldisulfoniques, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 96 (t. LXXII, nouvelle série).
— Réaction de l'éther chloroxycarbonique sur les phénols, *D. chem. Gesell*, t. XIII, p. 696.
BÉRARD. Note sur la cire de Carnahuba, *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 41.
BERGER. Sur quelques éthers téréphtaliques, *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 1747.
BERTHELOT[1]. Chimie fondée sur la synthèse (plur. loc.) (Paris, 1860).
— Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie (plur. loc.), Paris, 1879.
— Action des chlorures sur l'alcool et l'esprit de bois, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXVIII, p. 60.
— Action de l'ammoniaque sur le sulfoamylate de chaux, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXIX, p. 403.
— Mémoire sur les combinaisons de la glycérine avec les acides, et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLI, p. 216.
— Recherches sur les éthers, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLI, p. 432.
— Formation de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIII, p. 385 (p. 400).
— Sur quelques matières sucrées, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t, XLVI, p. 66.
Sur les combinaisons neutres des matières sucrées avec les acides, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLVII, p. 297 et suiv.
— Sur les arachines, *Ann. Chim. et Phys.* [3], XLVII, p. 355.
— Remarques sur quelques propriétés physiques des corps conjugués, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLVIII, p. 322.
— Note sur les différences entre les températures auxquelles s'enflamment l'éther et le sulfure de carbone, *Ann. Chim. et Phys.* [3]. t. XLIX, p. 486.
— Combinaison directe des hydracides avec les carbures alcooliques, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LI, p. 81. — *Compt. rend.*, t. XLIV, p. 1349.
— Sur les alcools polyatomiques, *Ann. Chim et Phys.* [3], t. LII, p. 428.

1. Un très grand nombre de notes publiées primitivement par Berthelot aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* ont été ensuite rassemblées par lui dans des mémoires d'ensemble qui figurent aux *Annales de Chimie et de Physique* : dans ce cas, c'est à cette dernière source que nous avons renvoyé le lecteur.

— Acide quercitartrique, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LIV, p. 83.
— Sur les combinaisons de l'acide tartrique avec les matières sucrées, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LIV, p. 74. — *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 219.
— Nouvelles recherches sur les corps analogues au sucre de canne, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LV, p. 269.
— Sur plusieurs alcools nouveaux. Combinaisons des acides avec la cholestérine l'éthal, le camphre de Bornéo et la méconine, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 51.
— Action des alcalis hydratés sur les éthers nitriques, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVIII. p. 446.
— Sur les combinaisons des sucres avec les acides ou saccharides, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LX, p. 93.
— Essai d'une théorie sur la formation des éthers, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXVI, p. 110.
— Sur la diagnose des alcools, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXVIII, p. 360.
— Méthode nouvelle pour apprécier la pureté des alcools et des éthers, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXVIII, p. 362.
— Sur quelques caractères des alcools, *Ann. Chim. et Phys.* [3], LXVIII, p. 364.
— Essai sur la formation des éthers dans les vins et dans les autres liquides alcooliques, *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. I, p. 327.
— Recherches thermiques sur la formation des éthers, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. IX. p. 289.
— Sur les limites de l'éthérification, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XIV, p. 437.
— Sur le rôle des acides auxiliaires dans l'éthérification, *Ann. Chim et Phys.* [5], t. XV, p. 220.
— Influence des chlorures métalliques sur l'éthérification, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XV, p. 238.
— Sur la formation des éthers d'hydracides à l'état gazeux, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XVII, p. 137.
— Sur la chaleur de formation des éthers d'hydracides, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XXIII, p. 214. — *Compt. rend.*, t. XCI, p. 701.
— Recherches sur l'éther glycolique et l'oxyde d'éthylène, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XXVII. p. 375.
— Sur l'éther chlorhydrique du glycol, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XXVII, p. 383.
— Sur la tribromhydrine et ses isomères, *Compt. rend.*, t. XLV, p. 304.
— Action des acides sur l'alcool étendu d'eau, *Compt. rend.*, t. LVI, p. 1131.
— Sur la trichlorhydrine et ses isomères, *Compt. rend.*, t. LXX, p. 681. — *Bull. Soc. chim*, t. XIII, p. 385.
— Sur les tribromhydrines. *Compt. rend.*, t. LXX, p. 1358. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 390.
— Sur la formation des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique, *Compt. rend.*, t. LXXII, p. 260.
— Action de l'acide sulfurique monohydraté sur les alcools, *Compt. rend.*, t. LXXXII, p. 243.
— Recherches thermiques sur la formation des alcools et l'éthérification, *Compt. rend.*, t. LXXXII, p. 293.
— Sur la formation des éthers, *Compt. rend.*, t. LXXXII, p. 356.
— Sur les éthers des hydracides, *Compt. rend.*, t. LXXXII, p. 397.
— Contribution à l'histoire des éthers, *Compt. rend.*, t. XCI. p. 454.
— Sur le peroxyde d'éthyle, *Compt. rend.*, t. XCII, p. 895.
— Formation de l'acétylène dans les combustions incomplètes, *Bull. Soc. chim.*, t. V. p. 91.
— Action de l'hydrate de potasse sur les dérivés sulfuriques des carbures d'hydrogènes, *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 19.
— Sur les isomères de la trichlorhydrine (théorie), *Bull. Soc. chim.*. t. XIII, p. 393.
— Nouvelles expériences sur les isomères de la trichlorhydrine, *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 3.
— Sur les sulfovinates, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 295. — *J. Pharm. et Chim.* [4]. t. XVII, p. 257.
— Sur l'épichlorhydrine, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 6.

Berthelot et de Fleurieu. — Décomposition des éthers par les alcalis anhydres, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXVII, p. 77.

Berthelot et de Luca. — Action de l'acide iodhydrique sur la glycérine, *Compt. rend.*, t. XXXIX,

p. 748, — *Ann. Chim et Phys.* [3], t. XLIII, p 257, t. XLVIII, p. 862.
— Production artificielle de l'essence de moutarde, *Compt. rend.*, t. XLI, p. 21. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIV, p. 495.
— Recherches sur le propylène iodé, *Compt. rend.*, t. XLII, p. 233.
— Action du chlorure et du bromure de phosphore sur la glycérine, *Compt. rend.* t. XLIII, p. 98, — *Ann. Chim et Phys.* [3], t. XLVIII, p. 304.
— Remarques sur la formation du propylène iodé, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIV, p. 350.
— Sur les combinaisons formées entre la glycérine et les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique, *Compt. rend.*, t. XLV, p. 178 et p. 244. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LII, p. 433.

Berthelot et Ogier. — Recherches sur l'isomérie (benzine et dipropargyle, *Compt, rend.*, t. XCI, p. 781. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXIII, p, 188.
— Recherches thermiques sur les éthers formiques, *Compt. rend.*, t. XCII, p. 669, — *Ann. Chim. et Phys* [5], t. XXIII, p. 201.
— Chaleur de formation de divers composés organiques, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 66.

Berhelot et Péan de Saint-Gilles. — Recherches sur les affinités. Formation et décomposition des éthers, *Compt. rend.*, t. LIII p. 474.; t. LIV, p. 1263; t. LV, p. 210 et p. 324; t. LVI, p. 393 et 648, — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXV, p. 338; t. LXVI, p. 5; t. LXVIII, p. 225.

Bertoni. Contribution à l'étude de l'éthérification par double décomposition, *Gaz. chim. ital.*, t. XII, p. 435.

Bertoni et Truffi. — Sur l'éthérification par double décomposition, *Gaz. chim. ital.*, t. XIV, p. 23.

Bertrand et Finst. — Sur la formation des dérivés bromés du bromure d'éthyle dans la préparation de l'éther bromhydrique, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 28.

Beyer. Dérivés de l'acide isophtalique. *J. für. pr. Chem.*, t. XXV, p. 465.

Billeter. Sur le sulfocyanate de phényle, *D. chem. Gesell*,. t. VII, p. 1733.
— Sur les sulfocyanates organiques, *D. chem. Gesell*., t. VIII, p. 462.

Bœttger. Recherche de l'eau et de l'alcool dans l'éther, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 124.

Böhlen. Sur l'acide sulfobenzylique, *Z. für Chem.*, t. IV (nouvelle série), p. 440.
— Sur quelques acides sulfoconjugués du benzyle. *Ann. der Chem. und Pharm.* t. CLIV, p. 50.

Bogen. Action du séléniure de phosphore sur l'alcool, *Ann. der Chem. und Pharm.*. t. CXXIV, p. 57 (XLVIII, nouvelle série).

Bonastre. Analyse du baume de copalme d'Amérique, *Journal de Pharmacie* [2], t. XVII. p. 338 (1831).
— Sur la combinaison de l'huile volatile de girofle avec les alcalis et les autres bases salifiables, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XXXV. p. 274.

Bonné. Action du chlorure de benzoïle sur l'éthyldiacétate de sodium, *D. chem. Gesell.*, t, XXII, p. 459 et t. XXIV, p. 155.

Bottinger. Éther éthylique de l'acide pyrotartrique, *D. chem. Gesell.*, t, XIV, p. 316.

Bouchardat (G.). — Sur la transformation des glucoses en alcools monoatomiques et hexatomiques, *J. Pharm. et Chim.* [4], t. XIV, p. 424.
— Sur une nouvelle classe de combinaison de la dulcite avec les hydracides, *Compt. rend.*, t. LXXIV, p. 866. — *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 391 et 433.
— Des éthers acétiques de la dulcite et de la dulcitane, *Compt. rend.*, t, LXXIV, p. 665. — *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 194.
— Sur la combinaison de la dulcite et de l'éther benzoïque, *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 115.
— Recherches sur la dulcite et les sucres en général, *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXVII, p. 68 à 109 et p. 143 à 210.
— Sur les éthers chlorhydrique et bromhydrique de la mannite et de la mannitane, *Compt. rend.*, t, LXXV, p. 1187. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 199.
— De la production du pouvoir rotatoire dans les dérivés neutres de la mannite, *Compt. rend.*, t LXXVI, p. 1550.
— Sur le pouvoir rotatoire de la mannite et de ses dérivés, *Compt. rend.*, t. LXXIV, p. 34.
— Études sur la mannite, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. VI, p, 100 à 135.
— Action des hydracides sur l'isoprène. Reproduction du caoutchouc, *Compt. rend.*, t. LXXXIX, p. 1117.
— Sur le glycol monochlorhydrique, *Compt. rend.*, t. C, p. 453.

BOUILLON-LAGRANGE. — Nouveau procédé de préparation de l'éther nitrique, *Journal de Pharmacie* [2], t. V, p. 433 (1819).
BOUIS. Recherche sur l'huile de ricin et l'alcool caprilyque, *Ann. Chim. et Phys*, [3], t. XLIV, p. 77 (p. 136 à 139).
— Mémoire sur l'alcool caprylique et ses dérivés, *Compt. rend.*, t. XXXVIII, p. 935.
— Étude comparative des divers moyens d'acidification des corps gras neutres, *Compt. rend.*, t. XLIV, p. 45.
BOUIS ET CARLET. — Sur la formation de l'alcool œnanthylique, *Compt. rend.*, t. LV, p. 140. — *Rép. de Chimie pure*, 1862, p. 353.
BOULLAY. 1[er] *Mémoire sur la formation des éthers*, lu à l'Institut, le 23 mars 1807.
— 2[e] *Mémoire sur la formation des éthers*, lu à l'Institut, le 11 mars 1811, *Ann de Chimie* [1], t. LXXVIII, p. 284 et suiv.
— *Première dissertation sur les éthers*, Paris, 1814.
BOUTLEROW. Sur quelques composés organiques simples, *Rép. de Chimie pure*, 1863, p. 582.
— Sur les alcools tertiaires, *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 17.
— Sur les isoméries des hydrocarbures, *Z. für Chem.*, p. 361, t. III (nouvelle série), *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 186.
— Sur l'isodibutol, *D. chem. Gesell* (1867), p. 409. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p 371 (*Correspondance russe*).
— Sur les éthers isocrotyliques, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII; p. 109 et 561 (*Correspondance russe*).
BOUTLEROW EL OSOKIN. — Sur l'iodhydrine du glycol et sur un nouveau mode de synthèse des alcools, *Z. für Chem.*, t. III (nouvelle série), p. 369.
BOUTMY ET FAUCHER. — Études thermiques sur la nitroglycérine, *Compt. rend.*, t. LXXXIX, p. 414.
— Note sur la préparation industrielle de la nitroglycérine, *Compt. rend.*, t LXXXIII, p. 786. — *J. Pharm. et Chim.* [4], t. XXV, p. 401.
BOYLE. De origine Formarum.
BRANDES. Recherches sur l'acide acétique, *Z. für Chem.*, t. II (nouvelle série), p, 454.
BREDT. Sur la constitution de l'acide camphoronique, *Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 268.
BRESLAUER. Sur quelques dérivés de l'épichlorhydrine, *J. für pr. Chem.* [2], t. XX, p. 188.
BREUNLIN. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCI, p. 314.
BRODIE. Recherches sur la nature chimique de la cire. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVII, p. 180 et 201.
BROMÉIS. *Ann. der Chem. und Pharm*,, t. XXXV, p, 101.
— Sur la nature de la cire et la myricine, *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XV, p. 351.
— Recherches sur la myricine, *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XVI, p. 66.
BROUGTHON. Sur un nouveau mode de production des acides anhydres et des éthers. *B. Soc. chim.*, t. IV. p. 212,
BRÜGGEN (von der). — Synthèse de l'acide lactique anhydre. *Z. für Chem.*, t. V (nouvelle série). p. 338. — *Ann. der Chem. und Pharm.*. t. CLVIII, p. 224.
BRUGNATELLI. Lettres à Von Mons. Pavie, 28 frimaire an VII.
BRUNCK. Sur quelques dérivés du phénol, *Z. für Chem.* (nouvelle série), t. III, p. 202.
BRUNNER. Recherches sur l'acide désoxalique, *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 974.
BUCHANAN. Sur quelques dérivés de l'acide iséthionique. *Compt. rend.*, t. LXV, p. 417.
BUFF. Sur l'α-hexylène et l'α-amylène, *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 287. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, p. CXLVIII, p. 341.
BUGHEIMER. Sur l'alcool phénylpropylique normal. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXII. p. 122.
BUNTE. Sur la constitution de l'acide hyposulfureux, *D. chem. Gesell.* t. VII, p. 646.
BURKHARDT. Sur l'acide oxytéréphtalique, *D. chem. Gesell.*, t. X. p. 144. — *Bull. Soc. chim*, t. XXIX. p. 56.
BURR. Sur l'éthylène-diphénol, *Z. für Chem.*, t, V (nouvelle série). p. 165. — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 310.

C

CAHOURS. Action du chlorure d'œnanthyle sur le phénol. *Compt. rend.*, t. XXXVIII, p. 257.
— Recherches de chimie organique, *Compt. rend.*, t. XXXIX, p. 256.
— Mémoire sur l'huile de pommes de terre, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXX, p. 81.
— Recherches chimiques sur l'huile de pommes de terre, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXXV, p. 193.

— Recherches chimiques sur les essences de fenouil, de badiane et d'anis, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. II, p. 274.
— Recherches relatives à l'action du chlore sur les éthers carbonique et succinique *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. IX, p. 208.
— Recherches chimiques sur le salicylate de méthylène et l'éther salicylique, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. X, p. 327 à 369.
— Recherches sur l'acide anisique et ses dérivés, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XIV, p. 483.
— Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XVIII, p. 257.
— Recherches sur l'action finale du chlore sur quelques éthers de la série méthylique, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XIX, p. 342.
— Recherches relatives à l'action du perchlorure de phosphore sur les matières organiques, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t, XXIII, p. 327 (p. 351).
— Recherches relatives à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant sur les matières organiques, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXV. p. 2.
— Recherches sur l'anisol et le phénetol, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXVII, p. 439,
— Recherches sur les corps isomères, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t, LII, p. 139 (p, 206).
— Recherches sur les acides amidés, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LIII, p. 322 (p. 327).
— Sur de nouveaux dérivés du propyle, *Compt. rend.*, t. LXXVI, p. 133 et t. LXXVII, p. 745.
— Recherches sur de nouveaux composés du butyle, *Compt rend.*, t. LXXVII, p. 1403 à 1406.
— Recherches sur les sullines, *Compt. rend.*, t. LXXX, p. 1317; t. LXXXI, p. 1163 et 1165, — *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. X, p. 13.
— Recherches sur les radicaux organo-métalliques, *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 40.
— Sur les eugénols substitués, *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 151 et p. 1193, — *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII; p. 314, t. XXIX, p. 270.
Cahours et Demarçay. — Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques, *Compt. rend.*, t. LXXXIII, p. 688.
— Recherches relatives à l'action de l'acide oxalique desséché sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires, *Compt. rend.*, t. LXXXVI, p. 991.
Cahours et Hoffman. — Sur une nouvelle classe d'alcools, *Compt. rend.*, t. XLII, p. 217. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. L, p. 432.
Campani et Bizzarri. — *G. chim. ital.*, t. X, — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p 527.
Cannizzaro. Sur l'alcool correspondant à l'acide benzoïque, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XL, p. 234.
— Nouvelles recherches sur l'alcool benzoïque, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIII, p. 349.
Cannizzaro et Carnelutti. — Sur quelques dérivés de la santonine, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, p. 312.
— Sur deux dérivés isomériques dérivés de la santonine : les acides santoneux et isosantoneux. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVIII. p. 632.
Carnelutti et Nasini. — Sur le pouvoir rotatoire des dérivés de la santonine. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 2208.
Carey-Lea. Sur la préparation du nitrate et du nitrite d'éthyle, *Rép. Chim. appliquée* p. 441.
— Sur les bases éthyliques, leur préparation au moyen de l'azotate d'éthyle, *Chemical News*, mars et avril 1862.
— Sur l'éther azoteux, *Rép. Chim. pure*, 1863, p. 31.
— Sur le glucose nitré, *Z. für Chem.*, 1868, p. 332, — *J. Pharm. et Chim.* [4], t. VIII, p. 461.
— Sur les chlorures de soufre et leurs dérivés, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVII, p. 344 et t. LIV, p. 233. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t CX, p. 209; (nouvelle série, t. XXXIV), et t. CVI, p. 291 (nouvelle série. t. XXX).
Carius. Sur les chlorures de soufre et leurs dérivés, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LIV, p. 233; t. LVII, p. 344. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 209; t. CVI, p. 291.
— Sur la substitution du soufre à l'oxygène dans les éthers phosphoriques, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 190 (t. XXXVI, nouvelle série), — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXVI, p. 202; t. LVIII, p. 108.
— Sur les sulfures doubles des radicaux alcooliques, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 190; t. CXIX, p. 313. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXIII, p. 472.

— Sur les éthers de l'acide sulfureux, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIV, p. 140 (t. XXXVIII, nouvelle série).
— Sur les sulfures des radicaux des alcools polyatomiques, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXII, p. 71 (t. XLVI, nouvelle série).
— Sur les sulfhydrates qui correspondent à la glycérine, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 221 (t. XLVIII, nouvelle série).
— Sur le monosulfhydrate éthylénique et sur l'acide iséthionique, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIV, p. 257 (t. XLVIII, nouvelle série).
— Sur les additions de l'acide hypochloreux hydraté et de l'eau oxygénée, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVI, p. 195 (t. L, nouvelle série).
— Synthèse de l'amylglycol, par l'eau oxygénée et l'amylène, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIX. p. 167 (t. LIII, nouvelle série).
— Sur l'éther phosphorique, *Ann. der Chem. und Pharm.*. t. CXXXVII. p. 121,
— Action du brome sur la dichlorhydrine,. *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, 240.
— Recherches sur le sucre et sur les corps saccharoïdes, *Ann. Chim. et Phys.* [3], p. 112.
— Sur les éthers sulfoniques, *J. für pr. Chem.*, t. II [2], t. 262.

CARL. Sur les altérations de l'iséthionate d'ammoniaque à température élevée, *D. chem. Gesell.*, t. XII, p. 167.
— Sur l'acide iséthionique. *D. chem. Gesell*, t. XIV, p. 63.

CAHLET. Mémoire sur l'acide sébacique, *Compt. rend.*, t. XXXVII, p. 130.

CASPARY ET TOLLENS. — Sur l'acrylate d'éthyle, *D. chem. Gesell*, t. V, p. 560.
— Transformation de l'acide β-bibromopropionique en acide acrylique, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t, CLXVII, p. 240. (t. XCI, nouvelle série) — *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. I, p. 135.

CAZENEUVE. Formation de l'iodure de méthyle et de l'iodure de méthylène aux dépens de l'iodoforme, *Compt. rend.*, t. XCVIII, p. 369.

CECH ET STEINER. — Sur le xanthoacétate diéthylique, *Compt. rend.*, t. LXXXI, p. 155.

CÉRÉSOLE. Sur la nétrosoacétone et l'acide acétylacétique, *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1326.
— Sur l'acide dicéthylacétylacétique, *D. chem. Gesell*, t. XVI, p. 830.

CHAMPION. Sur la préparation de la nitroglycérine et sur ses propriétés, *Compt. rend.*, t. LXIII, p. 42.
— Sur la préparation industrielle et les propriétés de la nitroglycérine, *Compt. rend.*, t. LXXIII, p. 42.
— Sur le nitroéthal, le nitroglycol, et la méthode générale de transformation des alcools en éthers nitriques correspondants, *Compt. rend.*, t. LXXIII, p. 571.
— Méthode générale de transformation des alcools en éthers nitriques, *Compt. rend.*, t. LXXVIII. p. 1150.

CHAMPION ET PELLET. — Acide nitrocitrique, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 448.

CHANCEL. Sur une nouvelle classe d'éthers, *Compt. rend.*, XXXI, p. 521, — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXV, p. 466.
— Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées, *Compt. rend.*, t. XXXII, p. 642.
— Sur les éthers de l'alcool propylique de fermentation, *Compt. rend.*, t. LXVIII, p. 726.

CHAPMAN. Action de l'acide sulfureux sur les azotites alcooliques, *D. chem. Gesell*, t. III, p. 920.

CHAPMAN ET SMITH. — Action du zinc-éthyle sur les éthers nitreux et nitriques, *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 261.
— Décomposition des éthers nitreux et nitriques, *J. of the chem. Soc.*, t, V, p. 576.
— Séparation des deux alcools amyliques de fermentation. *Proc. of the R. Soc.*, t. XVII, p. 308, — *Bull. Soc. chim.*, t, XIV, p. 55.

CHAPMAN ET MILES-SMITH. — Sur quelques décompositions des acides gras, *J. of the chem. Soc.*, t. VII, p. 185, — *Z. für Chem.*, t. V, p. 451.
— Sur les dérivés de l'alcool propylique de fermentation, *J. of the chem. Soc.*, t. VII, p. 193.
— Sur le bromure d'amyle, *J. of the chem. Soc.*, t. VII. p. 198.
— Sur les dérivés de l'alcool butylique de fermentation, *J. of the chem. Soc.*, t. VII, p. 153, — *Z. für Chem.*, t. V, p. 452.

CHEVREUL. Recherches sur les corps gras d'origine animale. Pages 161, 170, 286, 320, 392, 399, 413, 442.
— Recherches chimiques sur plusieurs corps gras, *Ann. Chim. et Phys.* [1], t. LXXXVIII. p. 225; t. CXIV, p. 73, 80, 113, 225; t. CXV, 5,

CHEVRIER. Action du chlorosulfure de phosphore sur les alcools, *Compt. rend.*, t. LXVIII, p. 924, — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 373.

CHURCH. Sur l'acide éthylphosphorique. *J. of the chem. Soc.*, t. XIII, p. 520,
— Formation du formiate d'éthyle par l'acide oxalovinique, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. L, p. 188.
CLAESSON. Sur les mercaptides et sur quelques sulfures d'éthyle, *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 183,
— Sur les sulfates neutres et acides des alcools méthylique et éthylique, *J. für pr. Chem.*, t. XIX [2], p. 231 à 265, — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 49.
— Sur les sulfacides des alcools polyvalents et des hydrates de carbone, *J. für pr. Chem.*, t. XX [2], p. 1 à 34, — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 502.
CLAESSON ET LUNDWALL. — Action de l'ammoniaque et des amines sur les sulfates d'éthyle et de méthyle, *D. chem. Gesell*, t. XIII, p. 1799. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 79.
CLAISEN. Recherches sur le cyanure de benzoïle et sur l'acide phénylglyoxylique, *D. chem. Gesell*, t. XII, p. 626.
CLAUS. Recherches sur les acides bibasiques, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLI, p. 49,
— Action de l'iodure d'éthyle et du zinc sur l'éther sulfurique, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLI, p. 228 (t. LXV, nouvelle série).
— Note sur l'action du brome sur la dichlorhydrine. *D. chem. Gesell*, t. III. p. 525.
CLAUS ET KÖHLVER. — Sur le dichloroglycide, *D. chem. Gesell*, t. V, p. 358.
CLAUS ET LINDHORST. — Action du brome sur la dichlorhydrine et sur le composé appelé propylphycite, *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1209.
CLAUS ET NAHMACHER. — Sur la dichlorhydrine, *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 355.
— Action de l'ammoniaque sur le dichlorhydrine, *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 356.
CLAUS ET RŒNNENFAHRT. — Sur l'action du sodium sur l'éther citrique, *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 155,
— Sur l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther citrique, *D. chem. Gesell*, t. VIII, p. 806.
CLAUS ET STEIN. — Action du sodium sur l'épichlorhydrine, *D. chem. Gesell*, t. X, p. 556.
CLERMONT (A). Préparation des éthers de l'acide trichloracétique, *Compt. rend.*, t. XCVI, p. 437.
— Étude sur la formation des éthers trichloracétiques, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. VI, p. 241.
CLERMONT (P. de) — Mémoire sur les éthers phosphoriques, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIV, p. 330, — *Compt. rend.*, t. XXXIX. p. 338.
— Sur le glycol octylique, *Compt. rend.*, t. LIX, p, 80.
— Sur un nouvel alcool isomérique de l'alcool caprylique, *Compt. rend.*, t. LXVI, p. 1211.
— Remarques sur le sulfure d'allyle, *Compt. rend.*, t. LXVII, p. 1259.
— Sur l'acétochlorhydrine du glycol, *Compt. rend.*, t. LXVIII, p. 1323.
CLOEZ. Sur l'éther chloroformique de l'alcool et les produits qui en dérivent, *Compt. rend.* t. XXI, p. 69 et p. 873, — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XVII, p. 294.
— Nouvelle série de produits obtenus par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool sodé, *Compt. rend.*, t. XLIV, p. 482.
— Recherches sur les éthers cyaniques et leurs dérivés isomères, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1866.
— Action du chlore et du brome sur l'éther citrique, les citrates alcalins et l'éther méthylacétique, *Compt. rend.*, t. LIII, p, 1120.
CLOWES ET HUGGENBERG. — Sur les éthylacétosuccinates d'éthyle isomériques, *D. chem. Gesell*- t. VIII, p. 1208.
COLLEY. Action des haloïdes libres et de quelques chlorures sur les éthers du glucose, *Compt. rend.* t. LXX, p. 401.
— Action de l'acide azotique fumant sur l'acétochlorhydrose, *Compt. rend.* t. LXXVI, 436.
COLLMANN. Sur un nouveau mode de formation de l'acide méthylsulfonique, de l'acide iséthionique et de l'acide sulfacétique, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 101 (nouvelle série, LXXII). — *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XVI, p. 437.
COLSON. Sur une tribromhydrine aromatique, *Compt. rend.*, t. XCVI, p. 715.
— Sur une nouvelle glycérine, *Compt. rend.*, t. XCVII, p. 177.
— Sur quelques dérivés du métaxylène, *Compt. rend.*, t. XCIX, p. 40.
— Action du perchlorure de phosphore sur les éthers aromatiques, *Compt. rend.*, t. XCIX, p. 975.
— Saponification des éthers simples aromatiques par les corps neutres, *Compt. rend.*, t. XCIX, p. 801,

— Recherches sur les substitutions dans les méthylbenzines, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. VI, p. 86.
CONEN. Sur quelques dérivés de l'éther triéthylcitrique, *D. chem. Gesell*, t. XII, p. 1653.
CONRAD. Sur l'acide éthyldiacétique. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 683.
— Éther acétosuccinique, *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 892.
— Action du chlore sur les éthers diacétiques, *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1035.
— Sur les dérivés métallo-acétoacétiques, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXVIII, p. 269.
— Faits pour servir à l'étude de l'acide hippurique et de ses dérivés *J. für pr. Chem.*, t. XV, p. 241.
— Dérivés mono et bisubstitués de l'acide malonique, *D. chem. Gesell*, t. XII, p. 749.
CONRAD ET BISCHOFF. — Sur l'éther malonique comme moyen de synthèse, *D. chem. Gesell*,, t. XIII, p. 595.
CONRAD ET GOLDENBERG. — Action de l'acide carbonique sur l'éthyldiacétate de sodium. *D. chem. Gesell.* t. VII, p. 683.
CONRAD ET GUTZEIT. — Action du chloroforme sur l'éther sodomalonique, *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2841.
CONRAD ET HODGKINSON. — Nouvelle synthèse d'acide gras aromatique, *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 254.
CONRAD ET LIMPACH. — Sur la préparation des éthers acétoacétiques mono et bisubstitués, *Liebig's Ann.*, t. CXCII, p. 153.
COUNCLER Sur le borate d'allyle, *D. chem. Gessell*, t. IX, p. 485.
— Sur quelques nouvelles combinaisons boriques. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 1655, t. XI, p. 1106.
— Sur le carbonate de méthyle, *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1697.
CRAFTS. Action du brome et de l'acide bromhydrique sur l'éther acétique, *Compt. rend.*, LVI, p. 707.
— Sur les éthers des acides de l'arsenic, *Compt. rend.*, t. LXIV, p. 700. — *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 206; t. XIV, p. 4 et 99.
CRANSON ET DITTMAR. — Sur l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther oxalique, *Z. für Chem.* [2], t. VI, p. 4.
CRASSO. Sur les produits provenant de l'action de la chaleur sur l'acide citrique, *Ann. Chim et Phys.* [3], t. I, p. 311.
CROSS. Sur l'alcool heptylique primaire normal et ses dérivés, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t, CLXXXIX, p. 1.
COUERBE. Chimie du sulfure de carbone, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXI, p. 225 (p. 234)

D

DABIT. Mémoire sur l'éther, *Ann. de Chimie* [1], t, XXXIV, p. 289.
— Recherches sur un nouvel état de l'acide sulfurique. etc., *Ann. de Chimie* [1], t. XLIII, p. 101.
DARMSTAEDTER. — Formation d'acide chlorométhyliséthionique, *Z. für Chem.*, t. IV (nouvelle série), p. 342.
— Sur la constitution et quelques réactions de l'épichlorhydrine, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 119.
DEBUS. Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 189.
— Sur quelques produits de décomposition du bioxysulfocarbonate d'éthyle, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXII, p. 1 et 18; t. LXXV, p. 121; t. LXXVII, p. 253. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXVI, p. 231.
DEHN. Faits pour servir à l'histoire des sulfines, *D. chem. Gesell.*, II, p. 479.
DEISCHEL. Sur l'acide mésoxalique, *Bull. Soc. chim.*,, t. III, p. 299.
DEMARÇAY. Sur les combinaisons du chlorure de titane et des éthers, *Compt. rend.*, t. LXXVI, p. 1414, — *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 127.
— Sur l'essence de camomille romaine, *Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 360.
— Sur les éthers titaniques, *Compt. rend.*, t. LXXX, p. 51.
— Sur un dérivé de l'éther acétylacétique, l'acide oxypyrotartrique, *Compt. rend.*, t. LXXXII, p. 1337,
— Sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique, *Compt. rend.*, t. LXXXIII, p. 1032
— Nouveau mode de préparation simple de certains acides, mono, bi et trichlorés *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 554.
— Sur quelques acides monochlorés de la série acrylique, *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 1087.

— Sur quelques dérivés de l'éther isobutylacétylacétique, *Compt. rend.*, t. LXXXVI, p. 1085 et 1135.

— Sur les acides tétrique, oxytétrique et leurs homologues, *Ann. Chim. et Phys.*, [5]. t. XX, p. 433. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 519 et 575; t. XXX, p. 31.

DEMOLE. Réaction du bromure d'éthylène sur l'alcool dilué en présence des acétines du glycol, *Bull. Soc. chim.*, t, XXIII, p. 8.

— Procédé rapide de préparation du glycol, *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 286.

— Sur les dérivés de substitution de l'oxyde d'éthylène, *D. chem. Gesell*, t. IX, p. 45.

— Action du brome sur la chlorhydrine éthylénique, *D. chem. Gesell.*, t. IX, 555.

— Sur un soi-disant cas de transposition moléculaire dans la série grasse, *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 743.

— Sur l'éthérification à basse température au moyen de l'acide chlorhydrique, *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 1790.

DEMONDÉSIR. Recherches expérimentales sur les éthers et les amides des acides organiques non volatils, *Compt. rend.*, t. XXXIII, p. 227.

DEFAINS. Action de l'iode sur le xanthate de potasse et les sels analogues des autres séries alcooliques, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XX, p. 496.

DESPLATS. Sur les combinaisons des alcools polyatomiques avec les acides bibasiques, *Compt. rend.*, t. XLIX, p. 216.

DESSAIGNES. Recherches sur une matière sucrée particulière trouvée par M. Braconnot dans le gland de chêne, *Compt. rend.*, t. XXXIII, p. 338. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, p. 103 (nouvelle série, t. V).

— Régénération de la mannite et de la quercite aux dépens de la nitromannite et de la nitroquercite. *Compt. rend.*, t. XXXIII, p. 462. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, p. 251 (nouvelle série, t. V).

— Notices pour contribuer à l'histoire de quelques corps organiques, *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XXXV, p. 37.

— Sur l'acide nitrotartrique, *Compt. rend.*, t. XXXIV, p. 45.

— Sur deux nouveaux acides dérivés de l'acide nitrotartrique, *Compt. rend.*, t. XXXI, p. 44.

DESTREM. Des alcoolates et de leur décomposition par la chaleur, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XXVII, p. 5 (p. 50).

DEUTSCH. Sur les éthers d'un acide formique tribasique hypothétique, *D. chem. Gesell.*, t. XII, p. 115. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 179.

DEVILLE. Recherches chimiques sur les résines, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. III, p. 151 (p. 188).

DEYEUX. Observation sur l'éther nitreux, *Ann. de Chimie* [1], t. XXII, p. 144.

DIANIN. *Jahresbericht der Chemie*, 1873, p. 441; 1874, p. 441; 1875, p. 445.

DILLING. Sur l'acide éthylpyrophosphorique, *Z. für Chem.*, t. III (nouvelle série), p. 266.

DOBBING. Sur quelques réactions de l'iodure butylique tertiaire, *J. of the chem. Soc.*, t. XXXVII, p. 236.

DŒBEREINER. Sur la préparation du sulfure d'éthyle, *Journ. de Schweigger*, t. LXI, p. 337.

— Sur l'emploi et la préparation de l'acide formique, *Ann. Chim. et Phys.* [2] t. LII, p. 105.

DOLLFUS. Sur quelques composés du cétyle, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXI, p. 183 (nouvelle série, t. LV).

DOMAC. Hexylène de la mannite, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 230.

DRION. Étude sur les éthers salicyliques. *Compt. rend.*, t. XXXIX, p. 122.

DUFFY. *J. of the chem. Soc.*, t. V, p. 311.

DUISBERG. Études sur l'acétylacétate d'éthyle, *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1378

DUMAS. Recherches de chimie organique, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t, LIII, p. 164, t. LIV, p. 225. — *J. Pharm. et Chim.* [2], t. XX, p. 261 (p. 277).

DUMAS ET BOULLAY. — Mémoire sur la formation de l'éther sulfurique, *Ann. Chim. et Phys.* [2] t. XXXVI, p. 294. — *Compt. rend.* du 27 août 1827. — *J. Pharm. et Chim.* [2] t. XIV, p. 1.

— Sur les éthers composés, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XXXVII, p. 15. — *Compt. rend.* du 24 décembre 1827. — *J. Pharm. et Chim.* [2], t. XIV, p. 113.

DUMAS ET PÉLIGOT. — Mémoire sur l'esprit de bois et les composés éthérés qui en résultent, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LVIII, p. 5.

— Nouvelles combinaisons du méthylène, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXI, p. 193 (p. 200).

— Recherches sur la nature de l'éthal, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXII, p. 5.
— Sur les types chimiques, *Ann. Chim. et Phys.* [2], LXXIV, p. 5.
Dumas et Piria. — Mémoire sur les types chimiques, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. V. p. 353 (p. 373).
Dusart et Bardy. — Faits pour servir à l'histoire des phénols, *Compt. rend.*, t. LXXIII, p. 1276.
Duvillier. Sur les acides méthyl et éthyloxybutyriques normaux et sur leurs dérivés, *Compt. rend.* t. LXXXVI, p. 1026; t. LXXXVII, p. 598; t. LXXXVI, p. 48. — *Ann. Chim et Phys.* [5], t. XVII, p. 528.

E

Ebelmen. Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XVI, p. 129 (p. 139 et 144).
Ebelmen et Bouquet. — Mémoire sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique avec les éthers, et sur l'éther sulfureux, *Ann. Chim. et Phys.* [3], p. XVII, p. 54 (p. 66).
Eghis. Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, *D. chem. Gesell.*, t. IV, p. 580.
— Préparation des éthers composés, *D. chem. Gesell*, t. VI, p. 1177. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 219.
Ehrlich. Éther acétomalomique, *D. chem. Gesell.*, t. VII. p. 892. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 73.
— Dérivés du benzyldiacétate d'éthyle, *D. chem. Gesell*, t. VIII, p. 1034. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 300.
Eichler. Sur les dérivés de la série octylique, *D. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1879, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 564.
Einhorn et Prausnitz. — Sur l'éthérification des trois acides nitrophényl-β-lactiques isomériques, *Bull. Soc. chim*, t. XLIV, p. 631.
Elion. Sur l'éther diacétylétylacétique et diacétylacétique, *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 185.
— Sur l'éther éthylacétylsodacétique et sur l'éther acétylsodacétique, *Bull. Soc. chim*, t. XLIV, p. 455.
— De l'action du bisulfite de sodium sur l'éther acétylacétique et ses dérivés. *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 523.
— Sur les éthers diacétyl et éthyldiacétylacétique, *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV. p. 523.
Elketoff. Influence de la température sur le bromure d'isobutyle, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 301 (*Correspondance russe*).
— Sur la transformation des éthers isocrotyliques, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 105 et 109 (*Correspondance russe*).
Emmerling. Sur quelques dérivés de l'acide parachlorobenzoïque, *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 880, *B. Soc. chim.*, t. XXV, p. 208.
Emmerling et Oppenheim. — Sur un nouvel éther de l'acide acétoacétique et sur la formation de l'acide oxyuvitique. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1096. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 298.
Endemann. Sur l'acide éthylsulfureux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXL, p. 333 (t. LXIV, nouvelle série).
Engelhardt. Purification de l'acide acétique, *Z. für Chem.*, t. III, p, 618, - *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XXXIX, p. 159.
Engelhardt et Latschinoff. — Sur quelques dérivés du thymol, *Z. für Chem.*, t. V (nouvelle série), p. 43. — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 148.
— Sur les crésols isomériques et leurs dérivés, *Z. für Chem.*, t. V, p. 615 (nouvelle série). — *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 256.
Engelharrt, Latschinoff et Malyscheff. — *Z. für Chem.*, t. IV (nouvelle série), p. 353, — *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 469.
Engler. Action de l'ammoniaque sur la trichlorhydrine, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLII, p. 77 (t. LXVI, nouvelle série),
Erlenmeyer. Sur quelques combinaisons éthyliques renfermant de l'oxygène, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXII, p. 373.
— Recherches sur les acides aromatiques, *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 392.
— Sur l'action de l'acide iodhydrique sur la glycérine, *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 173.
Erlenmeyer et Darmstaedter. — Nouvelle synthèse de l'acide iséthionique, *Z. für Chem.*, t. IV (nouvelle série), p. 341, — *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 259.

Ernst et Zwenger. — Sur les éthers galliques, *Ann. der Chem. und Pharm.* t. CLIX, p. 27; *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p 139.

Ettling. Sur un nouvel éther (*éther carbonique*), *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XIX, p. 17.

— Sur les produits de la distillation du salicylate et du benzoate de cuivre, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 77 (p. 87).

F

Fabian. Action de l'acide sélénique sur l'alcool. *Rép. Chimie pure*, 1862, p. 140.

Faget. Sur l'alcool œnanthylique *Rép. Chimie pure*, 1862, p. 59.

Falk. Sur l'acide oxyamysulfonique ou amylisétbionique, *J. für pr. Chem.*, t. II [2], p. 272.

Fauconnier. Sur le second anhydride de la mannite, *Compt. rend.*, t. XCV, p. 991. — *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 119 (p. 122).

— Réduction de la mannite par l'acide formique, *Compt. rend.*, t. C, p, 914.

Favre. Recherches sur la mannite et l'acide lactique, *Ann. Chim. et Phys.* [3]. t. II, p. 71.

Fehling. Sur le caproate et le caprylate d'éthyle, *Ann der Chem. und Pharm.*, t. LIII, p. 399 et 506.

Feldhaus. Sur l'azotite d'éthyle, *Ann. der Chem. und Pharm.*. t. CXXVI, p. 71 (nouvelle série, t. L).

Ferrouillat et Savigny. — Recherches sur l'inuline et ses dérivés, *Compt. rend.*, t. LXVIII, p. 571.

Fileti. Sur l'éther amylique, *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 510.

Finkelstein. Sur les sels de l'acide malonique, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, (nouvelle série, LVII), p. 388.

Fischer. Éther œnanthique, *Rép. Chimie pure*, t. II, p. 302.

— Dérivés du phénol, *Bull. Soc. chim.*, t, XI, p. 72.

Fischili. — Sur la constitution des dioxybenzines, *D. chem. Gesell*, t. XI, p. 1461,

Fittica. Action du nitrate d'éthyle sur l'acide benzoïque en présence de l'acide sulfurique. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 794.

Fittig. Sur l'acide isoatropique, *Ann, der Chem. und Pharm.*, t. CCVI, p. 34.

— Contribution à l'étude des combinaisons non saturées, *D. chem. Gesell*, t. X, p, 513,

Fittig et Barringer. — Recherches sur les acides sorbique et parasorbique, *Bull. Soc. chim.*, t. XV p. 93.

Fittig et Gebhard. — Sur le fluoranthène, *Liebig's Ann.*, t. CXCIII, p. 142.

Fittig et Ira Remsen. — Synthèse de l'acide piperonylique et sur un nouveau mode de formation de l'aldéhyde protocatéthique, *Z. für Chem.*. t. VII, p. 289.

Fittig et Kopp. — Sur les acides de l'essence de camomille romaine, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 20,

Fittig et Liepmann. — Sur la constitution de l'acide isodiphénique et du fluoranthène. *D. chem. Gesell.*, t. XII. p. 163,

Fittig et Macalpine. — Sur l'acide éthylène-protocatéchique, *Z. für Chem.*, t. VII, p. 291.

Fittig et Schultz. — Sur les acides tétrique, pontique, etc., *D. chem. Gesell.*, t. XVI. 1939.

Fleischer et Hancko. — Sur les produits de la distillation des xanthates, *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 80.

Florès-domonte et Ménard. — Sur divers produits analogues à la xyloïdine et à la pyroxyline, *Compt. rend.*, t. XXIV, p. 390.

Flourens. Action physiologique de l'éther chlorhydrique chloré et du chloroforme, *Compt. rend.*, t. XXXII, p. 25.

Forcrand. *J. für pr. Chem.* [2], t. XXI, p. 344.

Forster. Sur un hydrate d'iodure de méthyle, *Compt rend.*, t. XC, p. 1491.

Foucroy et Vauquelin. — De l'action de l'acide sulfurique sur les matières végétales, *Ann. Chim. et Phys.* [1], t. XXIII, p. 186 à 215.

Franchimont. Sur l'acide heptylique normal, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 56.

— Sur le point de congélation de l'éther, *D. chem. Gesell*, t. X, p. 830.

— Sur quelques éthers de l'acide acétique, *D. chem. Gesell.*, t. XII, p, 1940 et 2059.

Franchimont et Zincke. — Alcool hexylique et ses dérivés, *D. chem. Gesell.*, t. IV, p. 822.

Franckland et Duppa. — Recherches synthétiques sur les éthers, *Compt. rend.*, t. LX, p. 853; t. LXIV, p. 249.

— Recherches sur les acides de la série lactique, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXV, p. 25 (LIX, nouvelle série).

— Recherches sur les acides de la série acrylique, *J. of the chem. Soc.* [2], III, p. 133.

— Sur la synthèse des acides de la série lactique, *Ann. der Chem. und Pharm.* t. CXLII, p. 1 (t. LXVI, nouvelle série).

Fremy. Recherches sur les propriétés chimiques des baumes. *Ann. Chim. et Phys.*, [2], t. LXX, p. 180.

— Sur la saponification sulfurique. *Compt. rend.*, t. LXXXVII, p. 5.

— Action de l'acide sulfurique sur les huiles. *Ann. Chim. et Phys.* [2]. t. LXV, p. 113.

— Recherches sur les fluorures, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLVII, p. 5 (p. 13).

Fridau. Recherches sur la série cétylique, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXVI, p. 365.

Friedel. Sur les déplacements des radicaux alcooliques les uns par les autres, *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 100.

— Sur la théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique. *Compt. rend.*, t. LXVIII, p. 1557.

— Recherches sur les acétones et les aldéhydes. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XVI, p. 310 (p. 384).

— Sur les combinaisons moléculaires. *Compt. rend.*, t. LXXXI, p. 236.

— Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique, *Compt. rend.*, t. LXXXI, p. 151. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 386, 589; t. XXIV, p. 160, 241. — *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 247. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 171.

Friedel et Crafts. — Sur quelques nouveaux composés organiques du silicium et sur le poids atomique de cet élément. *Rép. Chim. pure*, 1863, p. 174 et 238.

— Action des alcools sur les éthers composés. *Compt. rend.*, t. LVII, p. 877.

— Production de l'éther mixte éthylamylique et sur l'éthérification, *Compt. rend.*, t. LVII, p. 896.

— Sur le silicium-méthyle et sur les éthers méthylsilicíques. *Compt. rend.*, t. LX, p. 969.

— Recherches sur les éthers méthylsiliciques et sur le poids atomique du silicium. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. IX, p. 5.

— Fixation directe de l'oxygène et du soufre sur la benzine et le toluène. *Compt. rend.*, t. LXXXVI, p. 884. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 463.

— Sur les combinaisons de l'anhydride phtalique avec les hydrocarbures de la série de la benzine. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 505.

Friedel et Ladenburg. — Sur un oxychlorure de silicium. *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 358.

Friedel et Machuca. — Sur les acides bromopropionique et bromobutyrique. *Compt. rend.*, t. LV, p. 220.

Friedel et Silva. — Action du chlore sur le chlorure d'isopropyle. *Compt. rend.*, t. LXXIII, p. 1379.

— Sur les isomères de la trichlorhydrine. *Compt. rend.*, t. LXXIV, p. 805.

— Sur la production de la glycérine en partant du propylène. *Compt. rend.*, t. LXXVI, p. 216 et 1594.

— Nouvelles expériences sur les isomères de la trichlorhydrine. *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 6.

Friedlander. Sur l'acide glycolinique. *J. für pr. Chem.*, t. XCIII, p. 65.

Frœlich. Sur l'acide monochlorocrotonique et ses sels. *Z. für. Chem.* t. V [2], p. 270.

Fuchs. Sur quelques éthers du crésylol. *D. chem. Gesell.*, t. II, p. 625.

G

Gal. De l'acide tribromacétique. *Rép. Chim. pure*, 1863, p. 386.

— Sur une nouvelle propriété générale des éthers. *Compt. rend.*, t. LIX, p. 1049; *Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 32.

— Recherches sur les acides cyaniques. *Compt. rend.*, t. LXIII, p. 888.

Garreau. *Journ. de médecine de chirurgie et de pharmacie militaire*, 1850. p. 313.

Garreau et Machelard. — Nouvelles recherches sur les saxifrages. *Compt. rend.*, t. XCI, p. 942.

Gatner et Hell. — Recherches sur l'acide subérique d'oxydation. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1165.

Gauthier. Action des composés acides chlorés, bromés, iodés et sulfurés sur les éthers méthyl et éthylcyanhydriques. *Compt. rend.*, t. LXIII, p. 920.

Gay-Lussac. Lettre sur l'analyse de l'acool et de l'éther sulfurique, etc., *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. XCV, p. 311.

— Observations sur l'altération qu'éprouve l'acide sulfurique en agissant sur l'alcool. *Ann. Chim. et Phys.*, [2] t. XIII, p. 62.

Gegerfelt (de). — Note sur le glycide, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 160.

Gerathewohl. *J. für pr. Chem.*, t. XXXIV, p. 447.

Gerdemann. Action de l'amalgame de sodium sur l'éther amyloxalique. *Z. für Chem.*, t. I, [2], p. 49.

Gerhardt. *Traité de chimie organique* (Paris 1853) (*plur. loc.*).
— Comptes rendus des travaux de chimie, 1846, p. 108, et 1848, p. 277, 291.
— Recherches chimiques sur l'essence de valériane et l'essence d'estragon. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. VII, p. 275.
— Transformation de l'essence de moutarde en essence d'ail. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. XIV, p. 125.
— Recherches sur les acides organiques anhydrides, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXVII, p. 285 (p. 322).
— Recherches sur de nouvelles combinaisons salicyliques. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. XLV, p. 90.
— Sur les métamorphoses des éthers prochlorés, *J. Pharm. et Chim.*, [3], t. XIV, p. 229.

Gerhardt et Cahours. — Recherches chimiques sur les huiles essentielles. *Ann. Chim. et Phys.*, [3]. t. I, p. 60 (p. 77).

Gerlich. Sur les sulfocyanates d'allyle. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 187.

Geuther. Sur quelques dérivés chlorés de l'acroléine. *Z. für Chem.*, t. I, [2], p. 24.
— Recherches sur quelques acides organiques monobasiques. *Z. für Chem.*, [2], t. II, p. 5.
— Action de l'alcoolate de sodium sur quelques éthers. *Z. für Chem.*, t. IV, [2], p. 652,
— Sur l'acétate d'éthyle tribasique. *Z. für Chem.*, t. VII, p. 128.
— Sur l'acide éthyldiacétique et ses dérivés. *Z. für Chem.*, t. VII, p. 137.

Geuther et Greiner. — Action du sodium sur l'éther valérique. *Z. für Chem.*, t. II, [2], p. 10.

Gilm. Dérivés acétyliques des acides phlorétique et salicylique. *J. für pr. Chem.*, t. LXXVI, p. 490.

Gilmer. Sur le bisalicylate d'oxyde d'éthylène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 377 (XLVII, nouvelle série).

Giobert. Lettre à Bertholet. *Ann. de Chimie*, [1], t. X, p. 5 (1791).

Girard (A.). Sur un nouveau principe volatil et sucré trouvé dans le caoutchouc du Gabon, *Compt. rend.*, t. LXVII, p. 820.
— Sur un nouveau principe volatil et sucré trouvé dans le caoutchouc de Bornéo. *Compt. rend.*, t. LXXIII, p. 426.
— Sur une nouvelle matière sucrée volatile extraite du caoutchouc de Madagascar, *Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 995.

Girard et Chapoteau. — Faits pour servir à l'histoire des éthers. *Compt. rend.*, t. LXIV, p. 1252.

Girard (Ch.). Remarques sur quelques propriétés du nitrate de méthyle. *Bull. Soc. chim.* t. XXIII, p. 63.

Girard (Ch.), Millot et Vogt. — Sur la nitroglycérine et les diverses dynamites. *Mon. Quesneville*, juin 1871 et *Compt. rend.*, t. LXXI, p. 688.

Gladstone et Tribe. — De l'action simultanée de l'iode et de l'aluminium sur l'éther et les éthers composés. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 176.
— Action du couple zinc-cuivre sur les iodures de propyle et d'isopropyle. *J. of the chem. Soc.*, t. XI, p. 961.

Glutz. Sur les combinaisons sulfocyaniques, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIII, p. 310. *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 381.

Goettig. Sur les dérivés éthylés de l'acide salicylique. *D. chem. Gesell.*, t. IX. p. 1473.

Gorup-Besanez. — Remarques sur la créosote du goudron de hêtre provenant des contrées du Rhin. *Z. für Chem.*, t. IV, p. 393.

Grabowski et Saytzeff. — Dérivés sulfurés des alcools butyliques isomériques. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p. 1256.
— Sur un butylglycol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 293 (Correspondance russe).

Graebe. Recherches sur les oxyacides de la série aromatique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 134 ; (t. LXIII, nouvelle série.)
— Sur le sulfure et le bisulfure de diphénylène. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 50.
— Sur les éthers de l'acide phtalique. *D. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 860.

Graebe et Borgemann. — Sur l'eugénol et l'acide biméthoxybenzoïque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 282.

Graham. Observations sur l'éthérification. *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XVIII. p. 124 (Extrait du *Journ. de la Société médicale de Londres*).

Grange. Sur les dérivés acétiques de la mannite. *Compt. rend.*, t. LXVIII, p. 1326.

Green. Sur un nouveau mode de formation de l'éther. *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 1141.

Greiner. Sur l'acide formique et sur l'acide valérique. *Z. für Chem.*, t. II [2], p. 460.

Griess. Sur une nouvelle classe de combinaisons ammoniacales. *D. chem. Gesell.*, 1880, p. 246.
Grimaux. Sur le gallate monoéthylique. *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 94.
— Sur le cinnamate de benzyle. *Compt. rend.*, t. LVII, p. 1049.
— Sur les dérivés nitrés des éthers benzyliques. *Compt. rend.*, t. LXV, p. 211.
— Dérivés du chlorure de tollylène. *Compt. rend.*, t. LXXIII, p. 1383.
— Sur une glycérine de la série aromatique. *Compt. rend.*, t. LXXVI, p. 1598.
— Sur les glycols aromatiques. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXVI, p. 331.
Grimaux et Adam. — Action du brome sur l'épichlorhydrine. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 257.
Grimm. Sur les dérivés de l'acide caprique. *Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. CLVII, p. 264.
Grimshaw. Sur le diamyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 269.
Groll. Sur l'orthoamidophénétol. *J. für pr. Chem.*, t. XII (nouvelle série), p. 207.
Grosheintz. Nouveau mode de préparation du bromure d'allyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 98.
Grunzweig. Sur les acides butyriques de diverses provenances. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXII, p. 193.
Guareschi. Action des amides sur le phénol, *D. chem. Gesell*, t. VI, p. 758.
Gundelach. Sur quelques dérivés de l'isoxylène. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 42.
Guthrie. Sur les sulfures d'éthyle. *Chem., Soc. quart. Journ.*, t. XIV, p. 41.
Gutzeit. Sur les dérivés octyliques de l'éther acétoacétique. *Liebig's Ann*,. t. CCIV, p. 1 à 14.

H

Habermann. Sur quelques dérivés de la diméthylhydroquinone. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 566.
Haller. Éther carbonique du bornéol, *Compt. rend.*, t. XCIV, p. 86,
Hambury. Sur la cire de Chine. *J. Phar. et Chim.* [3], t. XXIV, p. 136.
Hanhart. Sur quelques nouveaux éthers des acides stéarique et margarique. *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 230.
Hanriot. Note sur les dérivés de la glycérine. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 397.
— Sur la constitution de l'épichlorhydrine. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 550.
— Action du sodium sur l'épichlorhydrine. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 552.
— Sur le glycide. *Compt. rend.*, t. LXXXVIIII, p. 386.
— Dérivés de la glycérine. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XVII, p. 62 à 119.
Hardmuth. Sur l'α diméthylacétosuccinate d'éthyle et sur l'acide diméthyl-succinique. *Liebig's Ann.*, t. CXCII, p. 142.
Hare et Boyle. — Sur l'éther perchlorique. *Philosoph. Magazine*, t. XIX, p. 370.
Hartenstein. Sur la constitution de quelques dérivés de la glycérine. *J. für pr. Chem.* t. VII [2], p. 295.
Hazura et Julius. — Sur l'éther de la résorcine. *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 652.
Hecht. Sur l'acide isoheptylique dérivé de l'iodure d'hexyle β. *Liebig's Ann.* t. CCIX, p. 309 à 388.
Heim. Sur quelques éthers phéniques de l'acide phosphorique. *D. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1763.
Heintz. Recherches sur l'acide saccharique et ses dérivés. *Répertoire de Chimie pure*, 1859, p. 266.
— Sur le blanc de baleine. *Ann. Pogg.*, t. LXXXVII, p. 21, 267. — *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XXXVII, p. 367.
— Recherches sur l'existence d'acides anhydres renfermant des radicaux d'acides monobasiques et d'acides bibasiques. *Ann. Pogg.*, t. CVIII, p. 70.
— Sur deux nouvelles séries d'acides organiques. *Ann. Pogg.*, t. CIX, p. 301, 489, t. CXI, p. 552. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIX, p. 27.
— Sur la préparation du nitrate d'éthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 43 (nouvelle série, t. LI).
— Sur l'action du carbonate d'ammoniaque sur l'éther monochloracétique. *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 434. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLI, p. 355 (nouvelle série, t. XLVI.
Hell. Essais de synthèse de l'acide éthylméthylacétique et de l'éther succinique. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p. 28.
Hell et Waldbauer. — Action de la potasse alcoolique sur l'acide bromoisobutyrique. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 448.
Hell et Wittekind. — Synthèse de l'acide tétraméthylsuccinique. *D. chem. Gescll.*, t. VIII, p. 319.

Hennel. Sur l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XXXV, p. 154, et t. XLII, p. 77.

Henninger. Sur les formines des alcools polyatomiques. *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 242 et 410.

— Sur les produits de réduction de l'érythrite par l'acide formique. *Compt. rend.*, t. XCVIII, p. 149.

— Sur le crotonylène-glycol, ses éthers, ses dérivés Communications diverses faites à la *Société chimique de Paris*, t. XIX, p. 2, 145; t. XXXIV, p. 194; t. XXXV, p. 226, 418.

— Sur quelques dérivés de l'érythrite et les formines des alcools polyatomiques. *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. VII, p. 209 (p. 214 et 226) (Œuvres posthumes).

Henry (L.). Sur les nitriles monoatomiques. *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 85.

— Sur quelques composés propyliques. *Deut. chem. Gesell.*, t. II, p. 495.

— Sur les éthers chlorés et bromés du phénol. *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 441.

— Sur les sulfocyanates alcooliques. *D. chem. Gesell.*, t. II, p. 636.

— Sur la tribromhydrine de la glycérine. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 298.

— Recherches sur les éthers des alcools et des acides polyatomiques. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 347, 529, 704; t. IV, p. 598.

— Recherches sur les dérivés éthérés des alcools et des acides polyatomiques (Mémoire d'ensemble). *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXVII, p. 243.

— Recherches sur les dérivés de la glycérine. *D. chem. Gesell.*, t. IV, p. 701, t. V, p. 186.

— Recherches sur les combinaisons glycériques (Mémoire d'ensemble). *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XX, p. 341.

— Combinaisons propyléniques. *D. chem. Gesell.*, t. IV, p. 602.

— Recherches sur les dérivés nitriques éthérés des acides alcooliques. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXVIII, p. 415.

— Oxydes glycoliques. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XXIX, p. 543.

— Recherches sur les dérivés de la glycérine. *D. chem. Gesell.*, t. V. p. 449.

— Préparation de l'éther propargylique. *D. chem. Gesell.*, t. V. 274.

— Sur l'alcool propargylique. *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 569.

— Sur les combinaisons propargylique. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p. 728.

— Sur les produits d'addition des dérivés allyliques avec l'acide hypochloreux. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 409.

— Sur les produits d'addition des dérivés allyliques avec l'acide hypobromeux, et sur les dérivés glycériques tertiaires en général. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 757.

— Produits d'addition de l'acide hypochloreux aux composés non saturés et notamment au propylène. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 388.

— Sur la chlorhydrine isobutylénique et la loi d'addition de l'acide hypochloreux. *Bull. Soc. chim.* t. XXVI, p. 23.

— Du rôle de l'acide chlorhydrique dans la formation des éthers organiques. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 2041.

— Sur la tribromhydrine. *Compt. rend.*, t. LXX, p. 638.

— Sur les éthers chloronitrique et bromonitrique de la glycérine. *Compt. rend.*, t. LXX, p. 860.

— Combinaison directe des composés allyliques avec le chlorure d'iode et l'acide hypochloreux. *Compt. rend.*, t. LXX, p. 864.

— Sur la constitution de la monochlorhydrine propylénique. *Compt. rend.*, t. LXXXII, p. 1266 et 1390.

— Sur l'alcool allylique monochloré. *Compt. rend.*, t. XCV, p. 849.

— Sur l'iodure de propargyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p. 435.

— Sur les dérivés haloïdes primaires de l'éther ordinaire. *Compt. rend.*, t. C, p. 1007.

— Sur quelques dérivés phénoliques. *Compt. rend.*, t. XCVI, p. 1233.

Hermann. Sur le produit de l'action des métaux alcalins sur le succinate d'éthyle. *Liebig's Ann.*, t. CCXI, p. 301 à 344. — *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1034 et t. X, p. 107

Herzfeld. Sur l'introduction de l'acétyle dans la molécule de quelques hydrates de carbone. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 265.

— Sur le maltose. *Liebig's Ann.* t. CCXX, p. 206.

Hesse. Sur quelques-unes des matières colorantes extraites des lichens. *Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. CVII, p. 297 (nouvelle série, t. XLI).

— Recherches sur les lichens et leurs dérivés. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 22 (t. XLIII, nouvelle série).

— Combinaisons d'anisol et de quinine. *Rép. Chim. pure*, t. V, p. 153.

HEUSSER. Sur un nouveau mode de formation de l'acide sulfovinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLI, p. 249.
HILL. Sur les éthers de l'acide urique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 346r
HLASIWETZ. Note sur la pyrocatéchine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 249 (nouvelle série, t. XXXI).
— Sur la créosote du goudron de hêtre et sur les produits de distillation de la résorcine *J. für pr. Chem.*, t. LXXV, p. 1.
— Sur quelques combinaisons de l'acide xanthique. *Ann. der Chem. und Pharm.* t. CXXII, p. 87 (t. XLVI, nouvelle série).
HLASIWETZ ET BARTH. — Sur la synthèse des résines. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 93.
HODGKINSON. Action du sodium sur l'isobutyrate de benzyle. *Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. CCI, p. 166 à 183.
HODGKINSON ET PERKIN. — *J. of the chem. Soc.*, t. XXXVII, p. 487.
HŒFER Histoire de la chimie, t. I, p. 477, 484; t. II, p. 389, 471.
HŒNIG. Sur quelques dérivés de la diméthylrésorcine. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1039.
HOFFMANN. Action de l'acide azotique sur l'huile de pommes de terre. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXIII, p. 374.
— Synthèse de la guanidine. *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 237.
— Composés isomères des éthers sulfocyaniques. *Compt. rend.*, t. LXVI, p. 132.
— Sur les isomères des éthers sulfocyaniques. *D. chem. Gesell.*, t. I, p. 169, 201 ; t. II, p. 116.
— Sur la phénylxanthogénamide. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 772.
— Sur les phénols triatomiques du goudron de hêtre. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 329; *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 463.
— Sur les pyrogallates d'éthyle et sur le cédriret de la série éthylique. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 797. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 422.
— Sur l'acide méthylpyrogallique et sur la formation du pittacal. *D. chem. Gesell.* t. XII, p. 1371. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 287.
— Sur le pittacal et l'acide eupittonique. *D. chem. Gesell.*, t. XII, p. 2216. — *Bull., Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 521.
HOFFMANN ET DE MILLER. — Dérivés nitrés du crésylol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 488.
HOFFMANN ET OLSHAUSEN. — Sur les isomères des acides cyanuriques. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 269; *Comp. rend.*, t. LXX, p. 1013.
HOFFMEISTER. Action du phosgène liquide sur quelques substances organiques. *J. für pr. Chem.* t. I (nouvelle série), p. 402.
— Sur les oxydes de phényle et de diphényle. *Z. für Chem.*, t. VII (nouvelle série), p. 191.
— Sur l'éther phénylique et l'oxyde de diphényle. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 747.
HOMANN Sur la constitution de la quercite. *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1054.
HOW. Sur quelques sels et produits de décomposition de l'acide coménique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXIV, p. 484.
— Sur l'acide méconique et ses combinaisons. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXVIII. p. 192.
HUBNER. Sur les éthers α et β nitrosalicylique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 212.
HUBNER ET MULLER. — Sur quelques combinaisons glycériques. *Z. für Chem.*, t. VI, p. 343.
— Transformation de la dichlorhydrine, etc. *Z. für Chem.*, t. VII, p. 232.
— Recherches sur la glycérine et les combinaisons allyliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 168.
HUBNER, OHLY ET PHILIPP. — Sur les isomères des acides de la série aromatiques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIII, p. 230 (t. LXVII, nouvelle série).
HUBNER ET POSH. — Sur les acides sulfoconjugués des toluènes isomériques et sur les sulfhydrates qui en dérivent. *Z. für Chem.*, t. VI, p. 390.
HUBNER ET SCHREINER. — Acides fumarique et maléique. *Z. für Chem.*, t. VII, p. 712.
HUBNER ET SCHULTZE. — Sur les acides chlorobenzoïque et dracylique. *Z. für Chem.*, t. II (nouvelle série, p 614).
HUGGENBERG. Sur l'α éthylacétosuccinate d'éthyle et sur l'acide éthylsuccinique. *Liebig's Ann.* t. CXCII, p. 146.
HUMANN. Faits pour servir à l'histoire de l'alcool butylique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIV, p. 337 (p. 342).
HUMMEL. Sur l'acide diphénique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 242.
HUNÆUS. Recherches sur les acides aconitique et citrique. *D. chem. Gesell*, t. IX, p. 1749.
HUNÆUS ET ZINCKE. — Recherches sur les acides aconitique et citrique. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 1486.
HUSEMANN. Sur le sulfocarbonate d'éthylène. *Rép. Chim. pure*, 1863, p. 618.
— Sur quelques dérivés sulfurés de la série $C^{2n}H^{2n}$. *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 33.

J

JACKSON. Sur les bromures de benzyle bromés isomères. *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1428.

JACOBSEN. Sur les produits de substitution chlorés de l'éther. *D. chem. Gesell.*, t. IV, p. 215. *D. chem. Gesell.*, 1875, p. 1523.

JACQUEMIN ET SCHLAGDENHAUFFEN. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide hippurique. *Compt. rend.*, t. XLV, p. 1011.

JAHN. Sur quelques dérivés de l'alcool octylique secondaire. *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 803

— Action de la poudre de zinc sur l'éther à 250-300°. *D. chem. Gesell.*, 1880. p. 210.

JAMES. Recherches sur l'acétoacétate d'éthyle. *Liebig's Ann.*, t. CCXXVI, p. 202. — *Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 98.

JOHNSON. Action de l'ammoniaque sur le bioxysulfocarbonate d'amyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIV, p. 340.

JOY. Sur le sélénéthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVI, p. 35 (nouvelle série, t. X).

JUNCADELLA. Note sur l'action de l'éther nitrique sur l'iodure de potassium. *Compt. rend.*, t. XLVIII, p. 345.

JUNGFLEISCH. Sur les dérivés alcooliques du thymol. *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 17.

— Éther triphénylphosphorique. Action de pentachlorure de phosphore sur le phénol. *Procès verbaux de la Société chimique* (1867).

K

KACHLER. Sur le baume du Pérou. *D. chem. Gesell.*, t. II, p. 512.

— Recherches sur les combinaisons du groupe camphorique. *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CLIX, p. 281; t. CLXIV, p. 75; t. CLXIX, p. 168 ; t. CXCVII, p. 93.

KACHLER ET SPITZER. — Sur l'éther campholchlorhydrique. *Monatschefte für Chemie*, t. I, p. 188.

KAEMMERER. Sur quelques dérivés de l'acide citrique. *D. chem., Gesell,*, t. VIII, p. 732.

KAHLBAUM. Sur quelques polymères de l'éther méthylacrylique. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 2348.

KASCHIRSKY. Action du zinc-méthyle sur le bromure de propionyle monobromé et sur le bromure de butyryle monobromé. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 539 (Correspondanee Russe).

KAYSER. Sur les dérivés nitrés et amidés des éthers crésyliques. *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1132 et 1134.

KÉKULÉ. Faits pour servir à l'histoire de l'acide salicylique. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. LXII p. 368. — *Rép. Chim. pure*, 1861, p. 308. — *Ann. der Chem. und Pharm.* t. LXXXI, p. 379 et CXVII, p. 145.

— Recherches sur les combinaisons aromatiques. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. VIII, p. 158. — *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 40. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVII, p. 129 (t. LXI, nouvelle série).

— Sur l'acide thiacétique. *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 352.

KÉKULÉ ET LINNEMANN. — Action de l'iode sur quelques combinaisons organiques sulfurées. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 273 (t. XLVII nouvelle série).

KÉKULÉ ET SCHRÖTTER. — Transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle. *D. chem. Gesell.*, t. XII, p. 2279.

KEMPF. Action de l'oxychlorure de carbone sur le phénol. *D. chem. Gesell.*, t. II, p. 632; — *J. für pr. Chem.*. t. I (nouvelle série), p. 402; —*Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 439 et t. XIV, p. 280.

KESSEL. Éthers éthyliques bromés. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 1667.

KISSILING. Sur l'acide camphoronique. Thèse de Würtzburg, 1878.

KLEIN. Sur certaines réactions du borax et de l'acide borique en présence de la mannite. *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p 357.

— Sur une réaction particulière à certains alcools polyatomiques. *Compt. rend.*, t. LXXXVI, p. 826.

— Sur les émétiques de l'acide mucique. *Compt. rend.*, t. XCVII, p. 802.

— Sur les émétiques de l'acide mucique et de l'acide saccharique. *Compt. rend.*, t. XCVII, p. 1437.

KLIMENKO. Action du perchlorure de phosphore sur l'acide pyruvique. *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 252.

Kœbig. Sur les essences de camomille. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 514.

Kœler. Action du sulfate d'ammoniaque sur l'éthylsulfate de baryum en présence de l'oxyde de baryum. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1926.

— Sur la décomposition des éthylsulfates par le gaz chlorhydrique. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1929.

Kælle et Malin. — Sur les acides diméthyl et diéthyl-protocatéchique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLIX, p. 240. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 331.

Kolbe. Constitution et basicité de l'acide lactique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LIX, p. 192. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 223 (t. XXXVII, nouvelle série).

— Sur la constitution chimique et la formation artificielle de la taurine. *Rép. Chim. pure*, 1862, p. 363.

— Sur un procédé rapide de préparation du phénétol. *J. für. pr. Chem.*, t. XXVII, p. 424.

Kopp (E.). Action de l'hydrogène sulfuré sur les éthers nitreux et nitrique. *J. Pharm. et Chim.*, t. XI, p. 321.

— Sur la styracine. Comptes rendus des travaux de chimie pour l'année 1850, p. 410

— Sur le baume de tolu et sur quelques produits dérivés. *Ann. Chim. et Phys.*, [3] t. XX, p. 379.

— Sur la composition et les propriétés de quelques cinnamates et nitrocinnamates *Compt. rend.*, t. XXIV, p. 615 et t. LIII, p. 634.

— Sur quelques dérivés de l'acide cinnamique. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1219.

— Emploi de la nitroglycérine. *Compt. rend*, t. LXIII, p. 189.

Kopp (H.). Recherches sur les densités, les dilatations et les points d'ébullition de quelques liquides. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLVII, p. 412, et t. LVIII, p. 507. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCIV, p. 257 ; t. XCV, p. 307 et t. XCVIII, p. 367.

— Sur quelques régularités dans les points d'ébullition des combinaisons organiques. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIX, p. 338.

— Relation entre la composition chimique, le point d'ébullition et la densité des combinaisons fluides. *Compt. rend.*, t. XLI, p. 186.

— Note sur les volumes spécifiques des combinaisons liquides. *Compt. rend.*, t. LVII, p. 283.

Körner. Dérivés du phénol. *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 49 ; t. XI, p. 67.

— Synthèse de composés aromatiques. *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 468.

Kowalewsky. Éthers sulfophosphoriques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIX, p. 330.

Krafft. Sur la chloruration complète de quelques composés de la série grasses. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1085.

Krafft et Tessié du Motiiay. — Saponification du corps gras au moyen du chlorure de zinc. *Compt. rend.*, t. XLVIII, p. 410 ; — *Rép. Chim. pure*, 1859, p, 269 ; — *Rép. Chim. appliquée*, 1859, p. 206.

Kraemer. Sur le métachlorophénol et les acides sulfoconjugués qui en dérivent. *Liebig's Ann.* t. CLXXIII, p. 331.

Kraut. Sur les éthers melliques. *Rép. Chim. pure*, 1863, p. 218.

— Action du chlorure de benzylène sur l'acide succinique. *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 60.

— Sur la cinnaméine et la pyruvine. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LIV, p. 422.

— Sur l'action des sels sur l'alcool. *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 211.

Kressner. Synthèse de l'acide pyrotartrique par l'α-méthylacétosuccinate d'éthyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 509.

Kumpf. Sur les chlorures et l'iodure de benzyle nitrés. *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p. 525.

Kupfer. Sur quelques éthers phéniques. *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p. 523.

— Préparation du dioxysulfocarbonate d'éthyle. *Z. für Chem.*, t. II (nouvelle série) p. 67.

L

Ladenburg. Synthèse de l'acide anisique et de l'un de ses homologues. *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 257.

— Sur l'éther acétylacétique. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 305.

— Dérivés de l'anéthol. *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 271.

— Sur les produits de réduction de l'éther silicique et sur quelques-uns de leurs dérivés. *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p. 276. — *D. chem. Gesell.*, t. IV. p. 726.

— Action du zinc-éthyle sur l'éther méthylsilicique. *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 254, — *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 1081.

LADENBURG ET FITZ. — Sur quelques dérivés de l'acide paraoxybenzoïque. *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 414.

LADENBURG ET LEVERKUS. — Sur la constitution de l'anéthol. *Compt. rend.*, t. LXIII, p. 89. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLI, p. 260.

LADENBURG ET WICHELHAUS. — Action du brome sur quelques éthers. *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 356 et 358; t. XIII, p. 345.

LANDOLPH. Sur les dérivés nouveaux de l'anéthol. *Compt. rend.*, t. LXXXI, p.; 97 t. LXXXII, p. 226 et 249.

— Action du fluorure de bore sur l'anéthol. *Compt. rend.*, t. LXXXVI, p. 601.

LANDOLT. Sur le pouvoir rotatoire des substances dissoutes. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 72. — *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 901 et 914.

LASSAIGNE. Action de l'acide phosphorique sur l'alcool, formation de l'éther. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XIII, p. 294.

LATSCHINOFF. Correspondance Russe *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 536 (Sur la trioxycholestérine, produit d'oxydation de la cholestérine).

LAUDENHEIMER. Sur les éthers éthylfumariques. *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 500.

LAURENCE SMITH. — De la composition, des produits de distillation et de l'oxydation du blanc de baleine. *Ann. Chim et Phys.* [3], t. VI, p. 40.

LAURENT. Recherches sur l'éther succinique perchloré. *Compt. rend.*, t. XXXV, p. 381.

— Sur les éthers des acides gras. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXV, p. 294.

— Recherches diverses de chimie organique. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXVI, p. 136 (p. 160).

— Sur l'acide anisique. *Revue scientifique* [1]. t. X, p. 6 et p. 362.

LAURENT ET GERHARDT. — *Compt. rend. des trav. de Chimie*, p. 1849, p. 429.

LAUTEMANN. Action de l'acide iodhydrique sur les éthers composés. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXV, p. 13 (t. XLIX, nouvelle série).

LAUTH. Production des anilides. *Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 164.

LAUTH ET GRIMAUX. — Sur les dérivés chlorés du xylène. *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 233.

— Recherches sur le chlorure de benzyle *Compt. rend.*, t. LXIII, p. 918. *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 105.

— Recherches sur le bromure de benzyle. *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 107.

LE BEL. Recherches sur l'alcool amylique (alcool dextrogyre). *Compt. rend.*, t. LXXXVII, p. 213.

— Procédé pour préparer l'alcool amylique actif. *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 542.

— Observations critiques sur le nouvel alcool dextrogyre de Bakhoven. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 199.

— Sur l'amylène et quelques autres corps dérivés de l'alcool amylique actif. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 545.

LE BEL ET GREEN. — Nouveau mode de préparation du diméthyléthylène normal. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 306.

LEBLANC. Action du chlore sur l'éther acétique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. X, p. 197, 204.

LE CANU. Observations sur la composition chimique des corps gras. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LV, p. 192.

LERCH. Sur le caproate d'éthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLIX, p. 220.

LESCŒUR. Action du chlore sur l'éther bromhydrique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 483.

LESCŒUR ET MORELLE. — Sur l'identité des inulines de diverses provenances. *Compt. rend.*, t. LXXXVII, p. 216.

LESIMPLE. Sur l'éther phénylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 375 (t. LXII nouvelle série).

LEWY. Recherches sur les diverses espèces de cires. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XIII, p. 438 (p. 445).

— Sur quelques nouvelles combinaisons des chlorures d'étain. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XVI, p. 303 (p. 309). — *Compt. rend.*, t. XXI, p. 371.

L'HÔTE. Sur l'analyse de la nitroglycérine. *Compt. rend.*, t. LXXIII, p. 1013.

LIEBEN. Action du chlore sur l'éther. *Compt. rend.*, t. LVIII, p. 647.

— Sur la substitution de l'hydrogène par le chlore, l'éthyle et l'oxéthyle. *Compt. rend.*, t. LIX, p. 445.

— Action de l'acide hypochloreux sur le butylène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLI, p. 121. — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 376.

— Action de diverses substances sur l'éther. *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 300. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXV, p. 134.

— Synthèses d'alcools par l'éther chloré. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLI, p. 236; t. CXLVI, p. 180; t. CL, p. 87; t. CLXXVIII, p. 1 et 20. — *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 429; t. XII, p. 279 et 282; t. XXV, p. 306.

— Sur l'iodobenzyle. *Z. für Chem.*, t. VI, p. 736.

LIEBEN ET JANECEK. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVII, p. 139.

LIEBEN ET ROSSI. — Sur l'alcool butylique normal. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVIII, p. 137. — *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p. 115.

— Recherches sur l'acide caproïque normal et ordinaire. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXV, p. 118.

— Recherches sur les combinaisons butyliques normales et sur l'éther valérianique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXV, p. 109.

LIEBERMANN ET HAGEN. — Sur les éthers alcooliques du naphtol et de l'anthrol. *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1427. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 520.

LIEBIG. Sur la théorie de l'éther. *Annalen der Pharmacie*, vol. XXIII, cahier I, p. 12

— Sur les éthers sulfhydriques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XI, p. 10 et t. XXIII, p. 34.

— Sur les éthers nitreux *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXX, p. 142.

— Sur la composition de l'acide phosphovinique. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LIV, p. 31.

LIECHTI. Recherches sur les acides iodoacrylique, oxysalicylique et hypogallique. *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 533.

LIÈS-BODARD ET JACQUEMIN. — Note sur une combinaison de l'acide sulfurique avec l'éther. *Compt. rend.*, t. XLVI, p. 990.

LIMPRICHT. Recherches diverses de chimie organique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLVIII, p. 381.

— Sur l'éther phosphorique triéthylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIV, p. 347 (t. LVIII, nouvelle série).

— Sur quelques dérivés chlorés de substitution du toluène. *Z. für Chem.*, t. II, p. 280. — *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 467.

LINDERMEYER. Faits pour servir à l'histoire de la cholestérine. *J. für pr. Chem.*, t. XC, p. 321 et p. 331.

LINNEMANN. Sur les bisulfures des radicaux alcooliques et sur leurs combinaisons avec les iodures. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 61.

— Sur la synthèse de la glycérine par la trichlorhydrine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 17 (t. LXIII, nouvelle série).

— Préparation des alcools gras en partant des premiers termes de la série. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXI, p. 15 et 175 (t. LXXXV, nouvelle série); t. CLXII, p. 1 (t. LXXXV, nouvelle série). — *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXVI, p. 566 et t. XXVII, p. 271.

— Sur les différences entre les points d'ébullition. *Ann. der Chem. und Pharm.* t. CLXII, p. 39. — *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 509.

LINNEMANN ET DE ZOTTA. — Transformation de l'alcool butylique normal en alcool de fermentation ou isobutylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXII, p. 3. — *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 508.

LIPPMANN Action du brome sur l'éther acétylacétique. *Z. für Chem.* (1869), p. 29.

— Recherches sur les éthers du phénol. *Compt. rend.*, t. LXVIII, p. 1269. — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 119; t. XV, p. 237.

— Substitution de l'hydrogène de l'éther acétique par des radicaux d'acide. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 371.

— Éthers dans lesquels l'hydrogène est remplacé par des métaux. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 371.

LIST ET LIMPRICHT. — Sur l'oxyde de benzyle et quelques combinaisons qui en dérivent. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XC, p. 190 et 200.

LŒWIG. Sur les produits de l'action de l'amalgane de sodium sur l'éther oxalique. *Rép. Chim. pure*, 1862, p. 116. — *J. für pr. Chem.*, t. LXXXIII, p. 1 et 129.

— Sur le sélénéthyle. *Ann. Pogg.*, t. XXXVII, p. 552.

LOIR. Sur l'acide camphométhylique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXVII, p. 196, t. XXXVIII, p. 483.

— Combinaisons des éthers éthyl et méthylsulfhydriques avec les chlorures de mercure et de platine. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXXIX, p. 439 et suiv.

— Combinaisons des éthers éthyletméthyle sulfhydriques avec le biiodure de mercure. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LIV, p. 42.

— Lettre sur les dérivés de la mannite et de la dulcite. *Bull. Soc. chim.*. 1861, p. 113.

— Double fonction chimique des divers acides organiques monobasiques. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XVIII, p. 125.

LORIN. Sur l'action réciproque de la glycérine et de l'acide oxalique. *Compt. rend.*, t. LXI, p. 382 et 385. — *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 7.

— Sur les oxalines ou éthers de la glycérine et des alcools polyatomiques. *Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 129. — *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 454.

— Faits relatifs à l'éthérification du glycol ordinaire. *Compt. rend.*, t. LXXIX, p. 387. *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 409 et t. XXII, p. 104.

— Source d'oxyde de carbone, caractéristique des alcools polyatomiques. *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 1136. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 389.

— Éthérification des alcools polyatomiques. *J. Pharm. et Chim.* [4], t. XXI, p. 41.

— Action de l'acide oxalique sur les alcools polyatomiques. *J. Pharm. et Chim.* [4], t. XXIII, p. 440.

LORING JACKSON. — Sur les séléniures de méthyle et de benzyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 179. — *D. chem. Gesell.* t. VIII, p. 109.

LOSSEN. Sur la réduction de l'acide azotique et de l'azotate d'éthyle par l'étain et l'acide chlorhydrique. *Z. für Chem.*, t. IV, p. 399.

LOUÏSE. Synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, d'acides, d'alcools, d'éthers, etc., dans la série aromatique. *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. VI, p. 174 (p. 172).

LOURENÇO. Sur l'éther intermédiaire du glycol. *Compt. rend.*, t. XLIX, p. 619.

— Éthers composés du glycol. *Compt. rend.*, t. L, p. 91.

— Action des chlorures organiques sur le glycol et sur ses éthers composés. *Compt. rend.*, t. L. p. 188.

— Séries intermédiaires des composés polyatomiques. *Compt. rend.*, t. L, p. 607.

— Sur les alcools et les anhydrides polyglycériques. *Compt. rend.*, t. LII, p. 359.

— Transformation de la glycérine en propylglycol, et du glycol en alcool ordinaire. *Compt. rend.*, t. LII, p. 1043.

— Recherches sur les composés polyatomiques (Mémoire d'ensemble). *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXVII, p. 257 (p. 260 et p. 270).

LOURENÇO ET REBOUL. — Sur quelques éthers éthyliques des alcools polyglycériques. *Compt. rend.*, t. LII, p. 401.

— Sur quelques éthers de la glycérine. *Compt. rend.*, t. LII, p. 466.

LUKASCHEWICZ. Action de l'acide azotique sur les bisulfures alcooliques. *Z. für Chem.*, t. IV (nouvelle série), p. 641.

DE LUYNES. Note sur la réduction de l'érythrite par l'acide iodhydrique. *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 11.

— Sur l'iodhydrate et l'hydrate de butylène. *Compt. rend.*, t. LVIII, p. 1089. — *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 3.

— Recherches sur l'érythrite et ses dérivés. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. II, p. 385 (p. 406 et suiv.).

— Recherches sur l'orcine. *Compt. rend.*, t. LVII, p. 161 ; t. LX. p. 920 et 1033. — *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. VI, p. 184 et suiv.

DE LUYNES ET LIONET. — Sur les dérivés méthyliques, éthyliques et amyliques de l'orcine. *Compt. rend.*, t. LXV, p. 213.

M

MAERKER. Sur quelques dérivés sulfurés du toluène. *Z. für Chem.* [2], t. I, p. 225, 274, 691 ; t. II, p. 314. — *Bull. Soc. chim.*. t. VI, p. 55 et t. VII, p. 171.

MAGATI. Sur l'éther éthylénique du pyrogallol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 520.

MAGNUS. Sur l'acide sulfovinique, etc. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LII, p. 159 (p. 151).

MAIKOPAR. Sur quelques dérivés des acides α et β naphtaline-sulfureux. *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 366.

— Sur les naphtols isomères et leurs dérivés benzoïques. *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 175.

MALAGUTI. Mémoire sur l'éther mucique. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXIII, p. 86.

— Composition de l'acide camphorique et des produits des son éthérification. *Ann. Chim. et Phys.* [2]. t. LXIV, p. 151.

— Sur les éthers de quelques acides pyrogénés, etc. *Ann Chim. et Phys.* [2], t. LXIV, p. 275.

— Action du chlore sur plusieurs substances éthérées *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXX, p. 337.

— Mémoire sur l'éther oxalique et ses dérivés. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXXIV, p. 299.
— Recherches sur les éthers chlorés. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XVI, p. 5.
— Lettre à Dumas sur l'éther amylique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXVII, p. 417.
MALIAKAS RHALIS. — Sur l'acide orthobromobenzoïque. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 523.
MALLET. Recherches sur le telluréthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIX, p. 223.
MALY. Sur l'acide abiétique (3e mémoire). *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 142.
MARCHAND. Action de l'acide sulfurique sur l'alcool. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXIX, p. 259.
MARJA MAZUROWSKA. — Sur les éthers de l'acide sulfurique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 59.
MARKOWNIKOW. Sur les produits d'oxydation de la dichlorhydrine. *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 120; t. XXI, p. 351.
MARKOWNIKOW ET KABLOUKOFF. — Sur une glycérine hexylique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 346 (Correspondance Russe).
MATTEWS et HODGKINSON. — Préparation de l'éther acétylacétique. *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 156. *D. chem. Gesell.*,XV, p. , .2679.
MAYER. Sur quelques éthers des alcools diatomiques. *Compt. rend.*, t. LIX, p. 444.
MEDLOCK. Recherches sur les corps de la série amylique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIX. p. 214 à 230.
MEHLIS. Sur l'acide heptylique dérivé de l'œnanthol. *Liebig's Ann.*, t. CLXXXV, p. 358; *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 387.
MEILLY. Sur l'acide aconique et ses dérivés. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p. 242. — *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p, 200.
MENNEL. Sur les éthers méconiques, *J. für pr. Chem.* [2], t. XXVI, p. 358 et p. 449.
MENSCHUTKIN. Sur la β-érythrine... etc... *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 424.
— Vitesse initiale et limite d'éthérification. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1814.
— Influence de l'isomérie des glycols sur la formation de leurs acétates. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1812.
— Contribution à la connaissance des alcools polyatomiques. *D. chem. Gesell.*, t, XIII, p. 1814.
— Sur l'éthérification de quelques acides polybasiques. *D. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2630.
— Sur la décomposition de l'acétate d'amyle tertiaire par la chaleur. *Compt. rend.*, t. XCV, p. 648.
— Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation de leurs éthers composés. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XX, p. 289; t. XXIII, p. 14 et t. XXX, p. 81.
MERCK. Recherches sur l'acide vératrique. *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 37.
MERZ ET WEITH. — Sur l'éthérification du phénol. *D. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 187. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 465.
MÈVES. Sur l'acide oxyéthylène-disulfonique et l'acide iséthionique. *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 472.
MEYER. Action du perchlorure de phosphore sur les acides acétiques chlorés. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 347. — *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 2075; t. XI, p. 321.
MEYER ET FORSTER. — Recherches sur les transpositions moléculaires. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 529.
MEYER ET STRUBER. — Sur les combinaisons nitrées dans la série des corps gras. *D. chem. Gesell*, t. V, p. 399.
MICHAEL. Sur la synthèse du phénolglucoside et de l'orthoformylglucoside ou hélicine. *Compt. rend.*, t. LXXXIX, p. 355.
MICHAELIS. Sur la constitution des combinaisons du phosphore. *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 441.
MICHAELIS ET WAGNER. — Constitution du sulfite d'éthyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 307.
MILLER. Moyen d'estimer la proportion d'éther nitreux dans l'esprit dinitré. *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 417.
MILLON. De l'action de l'acide nitrique sur l'alcool et de l'éther nitrique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. VIII, p. 238.
MILLS. Réduction des combinaisons nitrées. *J. of the chem. Soc.*, t. II, p. 153.
MILLY (DE). Saponification des corps gras par les savons. *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XXIX, p 91.
MITSCHERLICH. Sur l'acide oxalovinique. *Ann. Pogg.*, t. XXXIII, p. 332. — *J. für pr. Chem.* t. XXII, p. 194.
MIXTER. Dérivés de l'éther sodacétique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 279.
MÖLLER ET STRECKER. — Examen chimique de l'acide vulpique. *Rép. Chim. pure*, 1860, p. 185.

Mœslinger. Sur l'huile essentielle d'Heracleum spoudyum et quelques nouvelles combinaisons octyliques. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 269.

Montgolfier (de). — Sur les isomères et les dérivés du camphre et du bornéol. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XIV, p. 5 (p. 50).

Montgolfier (de) et Giraud. — Sur divers iodures et bromures alcooliques. *Compt. rend.*, t. LXXXVIII, p. 653.

Moohs. Action du glycol monosodé sur le monoacétate de glycol. *Bull. Soc. chim.*, t. VII. p. 346.

Morelle. Sur la Bergénite. Thèse de l'École de Pharmacie de Nancy (1882).

Mowbray. Fabrication de la nitroglycérine. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 344.

Muhlauser. Sur l'orthoanisidine et sur l'amidodiméthylhydroquinone. *Liebig's Ann.*, t. CCVII, p. 235 (p. 239).

Müller (M.). Sur les sulfures d'éthyle. *Bull. Soc. Chim.*, t. XVI, p. 280.

— Sur l'acide chlorosulfurique et son éther. *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 187.

Müller (H.). Préparation des acides mono et di-chloracétique. *Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 126.

— Combinaison du mercaptan avec l'eau, *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 320.

Müller et Stenhouse. — Sur l'éther picrique. *Z für Chem.*, t. IX, p. 385.

Muncke. Sur la dilatation de l'alcool absolu et de l'éther sulfurique par la chaleur. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXIV, p. 5.

Munder et Tollens. — Sur la transformation de la dichlorhydrine. *Z. für Chem.*, t. VII, p. 252, *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p. 111.

— Sur l'acide β bibromopropionique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVII, p. 222 (t. XCI, nouvelle série). — *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. I. p. 132.

Müntz et Aubin. — Recherches sur la mannite au point de vue de ses propriétés optiques. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. V, p. 553 (p. 557).

Müntz et Marcano. — Sur la perséite, matière sucrée analogue à la mannite. *Compt. rend.*, t. XCIX, p. 38.

Muspratt. Sur les sulfates de méthyle et d'éthyle, et sur l'action de l'acide azotique, sur les combinaisons sulfocyaniques du méthyle et de l'éthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 251.

Mylius. Sur les dérivés carboniques et sulfocarboniques de l'alcool isobutylique. *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 972. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 221.

— Sur le sulfhydrate de butyle. *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 978. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 222.

— Sur quelques dérivés carboniques de l'isobutyle. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p. 312; *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 275.

N

Nachbauer. Sur quelques produits de substitution des radicaux d'acides. *Rep. Chim. pure*, 1859, p. 107.

Nadler. Sur un dérivé de l'azotate d'éthyle : l'azotate acéto-éthylique. *Rép. Chim. pure*, 1861, p. 256.

Nahmacher. Sur la diiodhydrine. *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 355.

Napier. Sur la solubilité de l'éther dans une solution d'acide chlorhydrique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 122.

Naquet. Sur quelques dérivés nouveaux du toluène. *Rép. Chim pure*, t. V, p. 72 (1863).

Naquet et Louguinine. — Sur quelques dérivés de l'acide formobenzoïlique. *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 252.

Neison. Sur les éthers de l'acide sébacique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 190.

Nencki. Combinaisons des acides gras mono et bibasiques avec les phénols. *J. für pr. Chem.*, t. XXV. p. 273.

Nennirowsky. Action de l'oxychlorure de carbone sur le glycol éthylénique. *J. für pr. Chem.* t. XXVIII, p. 439.

Neumeister. Sur les acides bromodichloroacétique et chlorodibromoacétique. *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 602.

Nevil Story Maskelyne. — Sur la composition de la cire de Carnaüba. *Z. für Chem.*, t. V [2], p. 300.

Nevolé. Étude de l'action de l'eau sur les glycols. *Compt. rend.*, t. LXXXIII, p. 288.

Nicklès. Recherches cristallographiques. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XXII, p. 28.

— Sur les combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXII, p. 230. — *Compt. rend.*, t. LII, p. 396.

— Sur les combinaisons formées par les bromures métalliques avec l'éther. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXII, p. 351.

NIEDERHAUSEN. *D. chem. Gesell.*, 1882, p. 1124.

NIEDERIST. Action de l'eau sur les combinaisons haloïdiques des radicaux d'alcools. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVI, p. 388.

NOACK. Sur les éthers phényliques de l'acide phosphoreux. *Liebig's Ann.*, t. CCXVIII, p. 85 à 113.

NŒLDECKE. *Liebig's Ann.*, t. CXLVII, p. 224.

NOR ON ET OPPENHEIM. — Action du sulfure de carbone snr l'éther diacétique. *D. chem., Gesell.*, t. X, p. 701.

NORTON ET TCHERNIACK. — Sur un nouveau mode de formation du glycolate d'éthyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 109.

O

ŒCHSNER DE CONINCK. — Sur un alcool hexylique secondaire. *Compt. rend.*, t. LXXXII, p. 92. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 7.

— Note sur la préparation de la diméthylrésorcine pure *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 149.

ŒFELE (VON). Note préalable sur les produits d'oxydation des sulfures d'éthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 310 (nouvelle série, LI).

— Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques sulfurées. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXII (nouvelle série, t. LVI) p. 82.

— Sur la diéthylsulfane. *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXXXII p. 86 (nouvelle série, t. LVI).

ŒSER. Recherches sur l'essence de Myrtus Pimenta. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXI, p. 277 (nouvelle série, t. LX).

OGIER. Sur la formation thermique de l'éther silicique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII p. 118.

OGIER ET BERTHELOT. — (Voir Berthelot et Ogier).

ONEILL ET KELLY. — Action du chloroxycarbonate d'éthyle sur quelques dérivés haloïdiques de la série grasse. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 489.

OPL ET LIPPMANN. — Sur les sels de l'acide phénétolsulfurique. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 219.

OPPENHEIM. Sur l'éther éthylallylique. *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 6.

— Sur le camphre de menthe. *Compt. rend.*, t. LIII, p. 379.

— Sur les éthers de la terpine. *Compt. rend.*, t. LV, p. 406 et t. LVII, p. 399.

— Recherches sur le menthol, *Comp. rend.*, t. LVII, p. 360.

— Nouvelles recherches sur l'isomérie du protochlorure d'allyle et du propylène monochloré. *Compt. rend.*, t. LXV, p. 408.

— Action de l'acide sulfurique sur les chlorures organiques oxygénés. *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 399. — *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 735.

OPPENHEIM ET PFAFF. — Action du chloroforme sur l'éther sodacétique. *Compl. rend.*, t. LXXIX, p. 160.

— Sur l'acide oxyuvitique et le crésylol qui en dérive. *Compt. rend.*, t. LXXXI, p. 149.

OPPENHEIM ET PRECHT. — Sur la formation de l'éther acétoacétique et de l'acide oxyuvitique. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 318.

— Sur la préparation et les propriétés de l'acide déhydracétique. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 323.

— Sur la décomposition de l'éther acétique par la chaleur. *D chem. Gesell.*, t. IX, p. 325.

— Oxydation de l'acétoacétate d'éthyle. Action de l'aniline sur l'acétoacétate d'éthyle. Sur quelques dérivés de l'acide déhydracétique. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1098.

ORTH. Sur l'éther benzylmétacrésylique. *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 1129.

OSER. Sur l'oxyde de propylène et la monochlorhydrine de l'isopropylglycol. *Bull. Soc. chim.*, 1860, p. 235.

OSSIAN (HENRY). — Mémoire sur l'existence de deux nouveaux corps de la série amylique. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. XXV, p. 246.

OSSIPOFF. Sur les éthers des acides maléique et fumarique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 42.

OSTERLAND. Sur l'acide malonique. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 1286. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 463.

OTTO. Préparation de sulfhydrate de phényle à l'aide de l'hydrure phénylsulfureux, etc. *D. chem. Gesell.*, 1877, p. 939; 1879, p. 1176.

OTTO ET SENDERS. — Recherches sur les combinaisons benzyliques sulfurées. *D. chem. Gesell.*, t. XIII p. 1283.

Otto, Lœwenthal et Gruber.. — Sur le bisulfure d'oxybenzyle *Z. für Chem.*, t. IV [2], p. 623. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX. p. 116.

P

Pabst. Sur un mode continu de préparation de l'éther acétique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 350.

Paterno.. Sur quelques dérivés du thymol naturel et du thymol synthétique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 32.

— Sur quelques dérivés de l'éther tétrachloré. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 750. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 79.

Paterno et Spica. — Sur le cumophénol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 325.

— Action de l'iodure d'allyle et du zinc sur l'éther oxalique. *G. chim. ital.* 1876, p. 38.

Pauly. Sur la production des acides sulfiniques de la série grasse. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 941. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 126.

Pawlewski. Sur les températures critiques des éthers composés. *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2460.

Pazschke. Sur l'identité des dichlorhydrines préparées avec la glycérine et avec l'épichlorhydrine. *Z. für Chem.*, [2], t. V, p. 614. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 349.

— Faits pour servir à l'histoire de l'épichlorhydrine. *J für pr. Chem.*, [2], t. I. p. 82; *Bull. Soc. chim.*, t, XIV, p. 239.

Péclet. Nouveau procédé pour extraire l'élaïne des huiles. *Ann. Chim. et Phys.*, [2], t. XXII, p. 330.

Pelletier et Deville. — Mémoire sur la résine de gaïac. *Ann. Chim. et Phys.*, [3]. t. XIII, p. 247.

Pelouze. Sur l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool. *Ann. Chim. et Phys.*, [2], t. LII, p. 37.

— Sur la saponification des corps gras par les savons. *Compt. rend.*, t. XLI. p. 973.

— Sur la saponification des corps gras par les carbonates anhydres. *Compt. rend.*, t. XLII, p. 1081.

— Saponification du corps gras par les sulfures alcalins. *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XLVI, p. 114. — *Compt. rend.*, t. LIX, p. 22.

Pelouze et Cahours. — Recherches sur l'hydrate de caproylène et ses dérivés. *Compt. rend.*, t. LIII, p. 586; t. LIV, p. 1241.

— Recherches sur les pétroles d'Amérique. *Compt. rend.*, t. LVII, p. 62. — *Rép. Chim. pure*, t. V, p. 228. — *Ann. Chim. et Phys.*, [4], t. I, p. 5.

Pelouze et Gélis. — Mémoire sur l'acide butyrique. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. X, p. 434 (p. 454).

Perkin. Sur la basicité de l'acide tartrique. *Bull. Soc. chim.*, t. IX. p. 222.

— Sur quelques nouveaux produits benzyliques. *Bull. Soc. Chim..*, t. X, p. 280.

— Sur les éthers citraconique et mésaconique. *D. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2540; *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 215.

Perkin et Duppa. — Recherches relatives à l'action du brome sur l'acide acétique. *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 1017.

— Recherches sur l'acide iodoacétique. *Compt. rend.*, t. XLIX, p. 93.

— Recherches sur l'acide biiodoacétique. *Compt. rend.*, t. L. p. 1155.

Personne (J.). Préparation des éthers iodhydrique et bromhydrique par la substitution du phosphore amorphe au phosphore normal. *Compt. rend.*, t. LII, p. 468.

Personne (fils). — Sur un nouvel alcool retiré de la glu du houx *Compt. rend.*, t. XCVIII, p. 1585.

Persoz. Préparation de l'éther azotique. *Compt. rend.*. t, LV, p. 571.

Petersen. Sur les produits de la distillation de l'huile de ricin avec l'hydrate de soude. *Rép. Chim. pure*, 1861, p. 480.

Petri. Contribution à l'étude des acides itaconique, mésaconique et citraconique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 59.

Petrieff et Eguis. — Action de l'amalgame de sodium sur les éthers neutres de quelques acides monobasique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 361 (Correspondance Russe).

Philippi et Tollens. — Sur l'acide α bibromopropionique. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p. 515. — *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 365.

— Observations sur quelques xanthates *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 1459.

Phipson. Préparation de l'acide sulfovinique. *Bull. Soc. chim* , t. XXIV, p. 295.

Pictet. *D. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2790.

Pierre (Is.). Recherches sur la dilatation des liquides, *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. XV, p. 325 ; t. XIX, p. 193 ; t. XXI, p. 343 ; t. XXXIII, p. 199.

Pierre et Puchot. — Recherches sur les produits de la distillation des alcools de fermentation. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXII, p. 234.

— Nouvelles études sur l'acide butyrique. *Ann. Chim. et Phys.*, [4], t. XXVIII, p. 363.
— Études sur les dérivés éthérés de l'alcool propylique. *Compt. rend.*, t. LXIX, p. 506.
— Études sur les bromures de propyle et de butyle. *Compt. rend.*, t. LXXII, p. 279.
— Sur quelques observations relatives aux lois déduites des températures d'ébullition des composés organiques homologues. *Compt. rend.*, t. LXXV. p. 1440.
PIEVERLING. Recherches sur les combinaisons du sélénium. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 12.
— Sur l'alcool mélissique et quelques-uns de ses dérivés. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIII, p. 344; t. CLXXXIX, p. 347. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 177.
PILZ. Action du chlorure d'acétyle sur l'acide tartrique. *J. für pr. Chem.*, t. LXXXIV, p. 231.
PINNER ET KLEIN. — Sur la transformation des nitriles en imides. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 194.
PLANER. Note sur la cholestérine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVIII, p. 25; (t. XLII, nouvelle série).
PLANTAMOUR. Étude plus approfondie sur la composition du baume du Pérou. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXVII, p. 329; t. XXX, p. 341.
PLASKUDA. Sur le acides α et β benzoïl-benzoïques. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 128.
POST ET MERTENS. — Sur les sels et les éthers des nitrophénols et des dinitrophénols α et β. *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1552.
PRATESI. Action de la chaleur sur le nitrate d'éthyle. *G. chim. ital.*, t. XIV, p. 221.
PRECHT. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1194.
PRÉVOST. Sur les phénols monochloracétique et amidoacétique. *J. für pr. Chem.*, [2], t. IV, p. 379. — *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 225.
PRŒPPER. Action de l'acide azotique sur l'éther acétoacétique et ses dérivés. *Liebig's Ann.*, t. CCXXII, p. 46. — *Bull. Soc chim.*, t. XLIV, p. 466.
PROUST. Observations sur le *Système des connaissances chimiques de Fourcroy. Ann. de Chimie*, [1], t. XLII, p. 225.
PROVOSTAYE (DE LA). — Recherches cristallographiques sur les acides tartrique et paratartrique. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. III, p. 141.
PROVOSTAYE (DE LA) ET DESAINS. — Mémoire sur quelques produits dus à l'action réciproque de l'éthal et du sulfure de carbone. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. VI, p. 494.
PRUDHOMME. Action de l'amylène sur l'acétate de chlore. *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 3.
PRUNIER. Action du chlore sur l'éther isobutyliodhydrique. *Compt. rend.*, t. LXXX, p. 1603;
— Combinaisons de la quercite avec les acides. *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 1318; t. LXXXVI, p. 338.
— Recherches sur la quercite. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. XV, p. 1 à 91.
— Sur l'éther triacétique d'une glycérine butylique. *Compt. rend.*, t. XCIX, p. 193.
PUCHOT. Recherches sur le butylène et ses dérivés. *Compt. rend.*, t. LXXXV, p. 757.
PURGOLD. Sur l'éther chlorosulfurique. *Compt. rend.*, t. LXVII, p. 451.
— Action du chlorure d'éthyle sur l'anhydride sulfurique. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p. 502. — *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 357.

R

RADZISZEWSKI. Sur quelques dérivés de l'acide phénylacétique. *D. chem. Gesell.*, 1869, p. 207.
RAILTON. Sur un nouveau phosphite d'éthyle. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIV, p. 52.
RAPP. Sur les phosphates de phényle et leur nitration. *Liebig's Ann.*, t. CCXXIV, p. 156 à 178. — *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 128
RATHKE. Recherches sur le sélénium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLII, p. 181. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 324 (p. 329).
REBOUL. Des éthers du glycide et de leurs relations avec les éthers glycériques. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LX, p. 5 à 71.
— Chlorobromure de propylène. Proplglycol normal. *Compt. rend.*, t. LXXVIII, p. 1773.
— Éthers du propylglycol normal. *Compt. rend.*, et LXXIX, p. 169.
— Recherches sur la synthèse des acides des séries $C^{2n}H^{2n-2}O^4$ et $C^{2n}H^{2n-4}O^4$; acides allyl et diallylacétique. *Compt. rend.*, t. LXXXIV, p. 1233.
— Action de la triéthylamine sur les éthers à hydracides des alcools secondaires et tertiaires. *Compt. rend.*, t. XCIII, p. 69.
— Recherches sur l'isomérie dans la série du propylène. *Ann. Chim et Phys.* [5], t. XIV, p. 453.
REBOUL ET LOURENÇO. — Sur quelques éthers éthyliques des alcools polyglycériques. *Compt. rend.*,

t. LII, p. 401.
— Sur quelques éthers de la glycérine. *Compt. rend.*, t. LII, p. 466.

REBOUL ET TRUCHOT. — Sur un isomère de l'éther éthylamylique : l'éthylate d'amylène. *Compt. rend.*, t. LXIV, p. 1243.

REGNAULT. Action de l'acide sulfurique anhydre sur l'hydrogène bicarboné et sur une nouvelle isomérie de l'acidesulfovinique. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXV, p. 98 (p. 109).
— Action du chlore sur les éthers chlorhydriques de l'alcool et de l'esprit de bois. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXXI, p. 353 (p. 387).

REGNAULT (J.) ET ADRIAN. — Exposé d'une nouvelle méthode propre au dosage de l'éther sulfurique. *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XLV, p. 193.

REIBSTEIN. Sur l'acide coménique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 373.

REINSCH. Sur l'éther fluorhydrique. *J. für pr. Chem.* t. XIX, p. 314.

RENESSE. Sur l'essence des graines de *Panastica sativa*. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVI, p. 80.

REYMANN. Dérivés de l'alcool butylique secondaire, *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 1287. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 506.

REYNOSO (ALVARO). — Note sur l'éthérification. *Compt. rend.*, t. XXXIX, p. 696.
— Faits pour servir à l'histoire de l'éthérification. *Compt. rend.*, t. XLII, p. 686.
— Note sur l'éthérification. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLV, p. 475.
— Recherches sur la formation de l'éther. *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. XLVIII, p. 385 et suiv.

RIBAN. Des carbures térébéniques et de leurs isomères. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. VI, p. 5 (p. 215, 353, 380).
— Pouvoir rotatoire de diverses combinaisons amyliques. *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 98 et t. XV, p. 3.

RICHE. Recherches sur les combinaisons chlorées dérivées des sulfures de méthyle et d'éthyle. *Compt. rend.*, t. XXXIX, p. 910. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIII, p. 283.

RICHTER. Dérivé du thymol. *J. für pr. Chem.*, t. XXVII, p. 503. — *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 38.

RIESS. Sur l'isobutylbenzine et l'isobutylanisol. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 779. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIV. p. 393.

ROBIQUET. Observations sur l'alcalinité de l'hydrogène bi-carboné. *J. Pharm. et Chim.* [2], t. XIV, p. 323.

RŒMER. Sur quelques dérivés propyliques normaux. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p. 784 et 1101. — *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 512 et t. XXI, p. 17.

RŒSE (BRUNO). Sur de nouveaux éthers carboniques. *Liebig's Ann.* t. CCV, p. 227. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 320.

ROHN. Sur l'isobutylacétoacétate d'éthyle, le méthylisoamylcarbinol et l'acide isobutylacétique. *Liebig's Ann.*, t. CXC, p. 305. — *Bull. Soc. chim*,, t. XXX, p. 509.

ROHRBECK. Dérivés de l'éther méthyldiacétique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI. p. 300.

ROMBURGH. Sur la diformine de la glycérine. *Compt. rend.*, t. XCIII, p. 847.
— Action de l'anhydride benzoïque sur l'épichlorhydrine. Action du benzoate de potasse sur la tribromhydrine. *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 186.

ROSCOË. Sur le perchlorate d'éthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 146.
— Sur le perchlorure d'éthyle. *Répert. de Chim. pure*, 1863, p. 136.

ROUSSEAU. Sur un alcool diatomique dérivé du β-naphtol. *Comp. rend.*, t XCIV, p. 133.
— Action du chloroforme sur le β-naphtol et sur les éthers du glycol $C^{44}H^{14}O^{4}$. *Compt. rend.* t. XCV, p. 39 et 239.
— Sur un nouveau glycol aromatique. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XXVIII, p. 145.

ROWNEY. Dérivés de l'acide caprique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIX, p. 236.

RUEGHEIMER. Action de l'iode sur l'éther sodacétique. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 892. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 73.

S

SAARBACH. Action des phénols sur les acides gras substitués par les halogènes. *J. für prakt. Chem.* [2], t. XXI, p. 151 à 172. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 512.

SACC Sur la formation du xanthate de potasse et les produits de sa décomposition par la chaleur. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LI, p. 345.

SAINT-EVRE. Note sur l'éther citrique du méthylène. *Compt. rend.*, t. XXI. p. 144.

SALKOWSKI. Sur la constitution de l'acide chrysanisique. *D. chem. Gesell.*, t. IV, p. 222. — *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 266.
SALOMON. Sur l'acide méthyloxalique. *D. chem. Gessell.*, t. VIII, p. 1509.
— Recherches sur l'oxalurate d'éthyle. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 374.
— Sur les éthers sulfocarboniques. *J. für pr. Chem.*, t. VI [2], p. 433. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 561.
— Sur les éthers sulfochlorocarbonique. *J. für pr. Chem.*, t. VII [2], p. 255 et 282. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 348.
SALOMON ET MANITZ. — Sur quelques éthers xanthiques mixtes. *J. für pr. Chem.* [2], t. VIII, p. 114.
SARRAU ET WIELLE. — Recherches expérimentales sur la décomposition du coton-poudre en vase clos. *Compt. rend.*, t. LXXXIX. p. 165.
SAUR. Sur le méthyldiacétate d'éthyle. *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1035. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 301.
— Sur l'éther éthylméthylacétique, etc. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 181.
SAYTZEFF (A.). Sulfures et oxysulfures alcooliques. *Bull, Soc. chim.*, t. VI, p. 334.
— Éther butylsulfhydrique neutre. *Z. für Chem.* [2], t. III, p. 358.
— Sur l'acide paraoxybenzoïque, produit de décomposition de l'acide anisique. *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 143. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 129. (t. LI, nouv. sér.).
— Action du cyanate de potassium sur l'éther monochloracétique. *Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 350.
P. ET A. SAYTZEFF. — Éther acétique du dipropylallylcarbinol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 537 (correspondance russe).
SAYTZEFF ET GRABOWSKI. — Dérivés sulfurés des alcools butyliques isomériques. *D. chem. Gesell.*, t. VI, p, 1256. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 313.
SCICHILONE. Sur les acides allyloxybenzoïques *G. chim. ital.*, t. XXII, p. 449. — *Bull. Soc. chim* , t. XXXIX, p. 476.
SCHAEFFER. Sur le bromal et les produits accessoires de sa fabrication. *D. chem. Gesell.*, t. IV, p. 366. — *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 214.
SCHAEFFELIN. Sur les acides sulfoconjugués de la glycérine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVIII, p. 111. — *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 316.
SCHAREING. Recherches sur les baumes. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVIII, p. 68, 90, 168, 174 (Nouv. sér., t. XXI). — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLVII, p, 385.
SCHERTEL. Sur le sulfhydrate naphtylique et le bisulfure de naphtyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXII, p. 91 (Nouv. sér., t. LVI), — *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 123.
SCHEURER-KESTNER. — Saponification des corps gras par les carbonates anhydres. *Compt. rend.*, t. LI, p. 668. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LX, p. 216.
SCHEVEN ET GÖSSMANN. — Sur les combinaisons de l'acide arachique. *Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. XCVII, p. 257.
SCHIFF. Éthers phosphoriques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, p. CII, p. 337.
— Sur l'acide méthylphospboreux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIII, p. 164. — *Ann. Chim. et Phys.*, t. LIII, p. 247.
— Éthers galliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXIII, p. 209.
— Recherches sur l'acide tartrique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXIX, p. 257 (p. 266).
— Sur les éthers carbanilidiques. *D. chem. Gesell.*, t. III, p. 649. — *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 283.
— Synthèse de l'acide métanitrocinnamique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 451.
SCHIFF ET BECCHI. — Recherches sur les éthers boriques. *Compt. rend.*, t. LXI, p. 697 et t. LXII, p. 397.
SCHILLER ET OTTO. — Préparation des sulfhydrates de phényle et de crésyle. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1536 et suiv. — *Bull. Soc. chim.*, t, XXVIII, p. 198 et suiv.
SCHILLERUP. Éther acétique chloré. *Répert. de Chim. pure*, t. I, p. 599.
SCHLAGDENHAUFEN. — Recherches sur l'alcool amylique. *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XXX, p. 402.
— Note sur l'action des iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, sur quelques cyanures, *Compt. rend.*, t. XLVIII, p. 228 et suiv.
— Action de l'iodure d'éthyle sur les acétates, les formiates et les oxalates. *Compt. rend.*, t. XLVIII, p. 576.
— Sur la pyruvine. *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 241 et 301.
— Sur la production des éthers sulfocyanhydriques. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 297.
SCHMIDT. Recherches sur la formation de l'essence de moutarde. *J. Pharm. et Chim.* [4], t. XXVII, p. 158.

Schmitt et Cook. — Sur le diazophénol. *D. chem. Gesell.*, t. I, p. 67.

Schmitt et Glutz. — Action de l'acide sulfurique sur le sulfocyanate d'éthyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 47.

Schnapp. Sur l'acide diéthyl-β-oxybutyrique. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 2227.

Schneidermann et Knop. — Sur les acides mannitisulfuriques et le poids atomique de la mannite. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LII, p. 132.

Schœffer. Sur les naphtols isomériques et leurs dérivés. *D. chem. Gesell.*, t. II, p. 90. — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 515.

Schommaker et Van Mater. — *Americ. Chem. Journ.*, t. III, p. 185.

Schorlemmer. Transformation des combinaisons isopropyliques en combinaisons propyliques normales. *Z. für Chem.* (nouvelle série), t. IV, p. 49.

— Sur les hydrures des radicaux alcooliques contenus dans les produits de distillation du cannel-coal. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXV, p. 103 (t. XLIX, nouvelle série). — *Rép. Chim. pure*, 1863, p. 497.

— Sur les relations chimiques des radicaux alcooliques. *Ann. der Chem. und Phar.*, t. CXXIX, p. 243 (t. LIII, nouvelle série). — *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 361.

— Sur les dérivés de l'hydrure d'heptyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVII, p. 311; t. CLXVI, p. 172; t. CLXXXVIII, p. 253.

— Action de l'acide iodhydrique sur le glycol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 510. *Journ. of the Chem. Soc.*, t. XXXIX, p. 143.

Schreiber. Sur l'éther diéthylglyoxylique. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 519.

Schreiner. Éther méthyléthylcarbonique. *J. für pr. Chem.* [2], t. XXII, p. 354.

Schröder. Du point d'ébullition des substances organiques, etc. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XIII, p. 145. — *Ann. Pogg.*, t. LXII, p. 184.

Schröder et Prinzhorn. — Sur quelques combinaisons salicyliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CL, p. 1. — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 400.

Schulze. Sur la composition du suint. *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 366 et t. XX, p. 201.

Schützenberger. — Synthèse de glucosides. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 200.

— Action de l'acide acétique sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite, les glucosides, etc. *Compt. rend.*, t. LXI, p. 485.

— Mémoire sur les dérivés acétiques des principes hydrocarbonés, etc. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXI, p. 235.

— Sur une combinaison nouvelle de brome et d'éther. *Compt. rend.*, t. LXXV, p. 1511.

Schützenberger et Fontaine. — Mémoire sur les composés phosphoplatiniques. *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 482; t. XVIII, p. 101 et 148.

Schützenberger et Lippmann. — Note sur l'action de l'acétate de chlore sur l'éthylène. *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 438.

Schützenberger et Naudin. — Mémoire sur les dérivés acétiques de sucres. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 204.

Schwanert. Sur les acides téréphtalique et camphorésinique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXII, p. 257.

Schwarz. *J. für pr. chem.* [2], X, p. 253.

Schweizer. Sur les éthers sulfocarboniques. *J. für pr. Chem.*, t. XXXII, p. 254.

Scinde. Fabrication de l'éther formique. *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 352.

— Acide et éther butyriques. *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 274.

Scrugham. *Proced. of the Roy. Soc.*, t. VII, p. 19.

Senff. Sur les acides glycoliques substitués. *Liebig's Ann.*, t. CCVIII, p. 270.

Serullas. Action de l'acide sulfurique sur l'alcool. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XXXIX, p. 152.

Seseman. Synthèse des acides benzyl et dibenzyl-acétique. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 578.

Sestini. Acide acétylsantonique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 39.

— Sur le santonate d'éthyle. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 41.

Silva. Sur quelques composés isopropyliques. *Compt. rend.*, t. LXVIII, p. 1476 et t. LXIX, p. 416.

— De l'action réductrice de l'acide iodhydrique à basse température sur les éthers mixtes et les éthers proprement dits. *Compt. rend.*, t. LXXXI, p. 323. — *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. VII, p. 425.

— Sur la constitution de l'éther glycérique et sur la transformation de l'épichlorhydrine en alcool propylique. *Compt. rend.*, t. XCIII, p. 418 et 420.

Simpson. Action des acides sur le glycol. *Proced. of the Roy. Soc.*, t. IX, p. 725, et t. X p. 114. — *Ann. der Chem. und Pharm.* [3], t. LVI, p. 355; t. LVII, p. 485.

— Transformation directe de l'iodure d'allyle en iodure de propyle, *Proc. of the Roy. Soc.*, t. XII, p. 533.

SINTENIS. Recherches sur les éthers benzyliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXI, p. 329. *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p. 320.

SMITT. Sur un acide monochlorosalicylique, *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1225. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXII, p. 653.

SMITT ET GLUTZ. — Action de l'acide sulfurique sur le sulfocyanate d'éthyle. *D. chem. Gesell.*, 1868, p. 166. — *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 47.

SOBRERO. Sur la pyroglycérine. *Compt. rend.*, t. XXIV, p. 247.

— Sur la mannite nitrique. *Compt. rend.*, t. XXV, p. 122.

SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HOLLANDAIS. — (Bondt, Deiman, Paats-Van-Trooslwyk, Lauverenburg.) Décomposition de la vapeur d'éther par la chaleur. *Ann. de Chimie.* [1] t. XXI, p. 48 (p. 56) (an V).

SORET ET RILLIET. — Sur les spectres d'absorption ultra-violets des éthers azotique et azoteux. *Compt. rend.*, t. LXXXIX, p. 747.

SOTNITSCHEWSKY. — Sur la présence de l'acide phosphoglycérique dans l'urine humaine normale. *Journ. de Hoppe-Seyler*, t. IV, p. 214.

SPIGEL. Sur l'acide vulpique. *D. chem. Gesell.*, t. XIII. p. 1629.

SPITZ. Éthers mixtes de la résorcine. *Bull. Soc. chim.*, t. XLI. p. 229.

SPRING. Sur les acides polythioniques. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 267.

SPRING ET LEGROS. — Sur les hyposulfites alcooliques et sur quelques bisulfures organiques. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 155.

SPRING ET WINSSINGER. — Action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et sur les sulfures organiques. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 550. — *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 445.

STAEDEL. Action de l'acide azotique sur quelques éthers phénoliques. *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 43. — *D. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 898 et suiv.

— Relations entre les points d'ébullition et les volumes spécifiques. *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2559.

STAHLSCHMIDT. Sur un nouvel acide organique naturel. *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p 36. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXVII, p. 177.

STEMPNEWSKI. Sur l'éther sulfurique neutre. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 514.

STENHOUSE. Sur la nitroérythroglucine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXX, p. 302 (t. LIV, nouvelle série).

— Sur l'éther styphnique ou oxypicrique. *J. Pharm. et Chim.* [4], t. IV, p. 397.

— Recherches sur l'orcine. *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 243. — *Z. für Chem.*, t. VII, p. 227.

STINDE. Préparation de l'acide et de l'éther butyriques. *Bull. Soc. chim*, t. VIII, p. 274 — *Z. für Chem.*, t. III (nouvelle série), p. 315.

STRAKOSCH. Sur quelques dérivés de la benzylamine. *D. chem. Gesell.*, t. V, p. 692. — *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 331 (p. 335).

STRECKER. Sur la nitromannite. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIII, p. 59.

— Sur la décomposition de la brucine par l'acide azotique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLII, p. 366.

— Préparation artificielle de l'essence de cannelle, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIV, p. 354.

— Nouveau mode de formation des acides sulfoconjugués. *Z. für Chem.*, t. IV (nouvelle série), p. 213. — *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 258.

STUDER. Action de l'alcool isobutylique sur l'aniline. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 243 — *D. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2186.

SUIDA ET PLOHN. — Sur l'orthoéthylphénol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 144.

T

TANRET. Sur un hydrate d'éther. *Compt. rend.*, t. LXXXVI, p. 765.

TELLIER. Mémoire sur le froid obtenu au moyen de l'éther méthylique, etc. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. III, p. 502.

THÉNARD. Mémoire sur les éthers composés. *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. I, p. 75 et 358. — *Ann. de Chimie.* [1], t. LXI, p. 282 et 291 (p. 308).

THÉNARD ET GAY-LUSSAC. — *Recherches Physico-Chimiques.* t. II, p. 39.

TIEMANN. Sur l'orthoformiate triphénylique. *D. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2685. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 454.

TIEMANN ET MATSMOTO. — Sur les dérivés de l'acide diméthylprotocatéchique et de l'acide vanillique. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 937.

TIEMANN ET NAGAI. — Sur les acides α-homovanillique et α-homoprotocatéchique et leurs dérivés. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 201 et 213.
TIEMANN ET KOPPE. — Sur la préparation de l'aldéhyde protocatéchique et sur quelques dérivés du gaïacol. *D. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 2015 à 2028.
TILBERG. Sur la nitroglycérine. *J. für pr. Chem.*, t. CV, p. 254.
TOLLENS. Sur le bromure d'allyle et l'essence de moutarde. *Compt. rend.*, t. LXVII, p. 1263. *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 396.
— Sur le point d'ébullition des composés allyliques. *D. chem. Gesell.*, t. II, p. 46. — *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 398.
TOLLENS ET HENNINGER. — Nouvelle préparation de l'alcool allylique. *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 394.
TOLLENS ET KEMP. — Sur le formiate d'allyle. *Z. für Chem.*, t. II (nouvelle série), p. 518.
TOLLENS ET LOE. — Éther glycérique. *D. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1946. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 12.
TOLLENS ET WEBER. — Sur le formiate d'allyle. *Bull. Soc. chim.* t. X, p. 83.
TOMMASI. Action du chlorure de benzyle sur le camphre. *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 400 et p. 551.
TROMMSDORFF. Lettre à Van Mons. *Ann. de Chimie.* [1], t. XXXII, p. 319 (An VIII).
— Lettre à Vogel. *J. Pharm. et Chim.* [2], t. I, p. 215.
— *Journal de Pharmacie de Trommsdorff*, t. XXIV, p. 1.
TROOST. Densités de vapeur de quelques substances organiques bouillant à température élevée. *Compt. rend.*, t. LXXXIX, p. 351.
TROOST ET HAUTEFEUILLE. — Sur quelques dérivés des oxychlorures de silicium. *Compt. rend.* t. LXXV, p. 1710.
TRUCHOT. Sur les combinaisons du glycide chlorhydrique avec les chlorures d'acides et les acides anhydres. *Compt. rend.*, t. LXI, p. 1170 et t. LXIII, p. 273. — *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 447 et t. VI, p 481.
TUTTSCHEFF. Faits pour servir à l'histoire du groupe cétylique. *Rép. Chim. pure*, 1860, p 463.

U

UKIMORI (KAETA) ET MATSMOTO. — Sur les dérivés des acides protocatéchiques méthylés. *D. chem. Gesell.*, t. XI, p. 122.
UPPENKAMP. Dérivés de l'alcool hexylique secondaire. *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 55.

V

VALÉRIUS CORDUS. — Pharmacopée chymique. Nuremberg, 1557.
VAN MONS. Sur la confection de l'éther par l'acide muriatique, ou éther marin des pharmacies. *Ann. de Chimie* [1]. t. XXXIV, p. 141 (an VIII).
VELEY. Note sur une monobromhydrine de la glycérine. *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 202.
VENABLE. Sur quelques dérivés de l'heptane extrait de la sève du pinus sabianina. *D. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1649.
VIGNON. Recherches sur la mannite. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. II, p. 433 (p. 464 et 468).
VILLIERS. Sur le chlorure margarique et ses dérivés. *Compt. rend.*, t. LXXXIII, p 902.
— Préparation de l'éther sulfurique neutre. *Compt. rend.*, t. XC. p. 1291.
— Sur l'éthérification de l'acide bromhydrique. *Compt. rend.*, t. XC, p. 1488.
— Sur l'éthérification des acides minéraux. *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XXI, p. 72.
VINCENT ET DELACHANAL. — Sur la densité et les coefficients de dilatation du chlorure de méthyle. *Compt. rend.*, t. LXXXVII, p. 987. — *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XVI, p. 427.
VOEGELI. Sur les acides éthylphosphoriques. *Ann der Chem. und Pharm.*, t. LXIX, p. 180.
VOGEL. Sur la décomposition mutuelle de l'acide sulfurique et de l'alcool. *Ann. de Physique de Gilbert*, t. LV, p. 33. — *Jour. de Pharm.* [1], t. IV, p. 2 à 14 (1820).
VOGT ET HENNINGER. — Sur la synthèse de l'orcine et sur quelques dérivés sulfureux du toluène *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 541 (p. 548).
VOLLRATH. Faits pour servir à l'histoire du xylène. *Z. für Chem.*, t. II [2], p. 488.
VRIJ' (DE). Sur la nitroglycérine ou glonoïne. *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XXVIII, p. 38.

W

WACHENDORFF ET ZINCKE. — Sur l'alcool styrolénique ou phénylglycol. *D. chem. Gesell.*, t. X. p. 1004.

WAGNER. Étude sur les éthers éthyléniques des nitrophénols et des acides oxybenzoïques. *J. für pr. Chem.*, t. XXVII, p. 199, 231. — *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 93.

WAGNER ET SAYTZEFF. — Sur la synthèse du diéthylcarbinol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 179 (Correspondance Russe).

— Sur le bromure d'amylène, le glycol amylénique et le diéthylcarbinol. *Bul. Soc. chim.*, t. XXIV. p. 547, 548 (Correspondance Russe).

WALDSCHMIDT. Acide α-éthyl-β-oxybutyrique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 301.

WALLACH. Sur l'éther carbonique de l'isohydrobenzoïne. *J. für pr. Chem.*, t. XXV, p. 262. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 235.

— Sur les éthers carboniques des alcools et des phénols diatomiques. *Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 104.

WALLACH ET HUNŒUS. — Sur les acides acryliques chlorés. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 567.

WANKLYN. Sur l'éther acétylacétique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 43.

WANKLYN ET ERLENMEYER. — Sur quelques combinaisons de l'hexyle. *Bull. Soc. chim.*, t. IV, p. 267.

WARLITZ. Sur l'acide éther-sulfureux isomérique avec l'acide éthylsulfurique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIII, p. 72. — *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XII, p. 492.

WARREN DE LA RUE ET H. MÜLLER. — Sur la résine du Ficus religiosa et sur un nouvel homologue de l'alcool benzylique. *Rép. Chim. pure*, 1860, p. 410.

— Sur l'acide téréphtalique et ses dérivés. *Rép. Chim. pure*, 1862, p. 312.

WARRY (GUÉRIN). — Premier mémoire sur les éthers à acides organiques non volatils. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXV, p. 53.

WASSERMANN. Sur la constitution de l'eugénol. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVI, p. 318.

WATT. Sur la dichlorhydrine. *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 413.

WEBER ET HEIM. — Formation des éthers phosphoriques de la série aromatique. *D. chem. Gesell.* 1882, p. 640.

WEDDIGE. Sur quelques dérivés éthyléniques du phénol et de l'acide salicylique. *J. für pr. Chem.* [2], t. XXI, p. 127. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 521.

— Sur les éthers éthyléniques du phénol et du nitrophénol. *J. für pr. Chem.* [2], t. XXIV, p. 448, 476. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 255, 258.

WEDEL. Sur quelques dérivés de l'éther acétoacétique. *Liebig's Ann.*, t CCXIX, p. 71 à 119,

WEITH. Action de l'alcool méthylique sur le sel ammoniac. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV. p. 374.

WELDE. Sur les acides sulfodicarboniques. *D. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1044.

WERIGO ET OKULITSCH. — Produits de décomposition du chloranhydride de l'acide glycérique. *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 363.

WERIGO ET WERNER. — Sur l'éther dichloropropionique dérivé de l'acide glycérique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXX, p. 163. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 314.

WESELSKY. Sur quelques dérivés succiniques. *D. chem. Gesell.*, t. II, p. 118; *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 347.

WESELSKY ET BENEDIKT. — Sur les matières colorantes provenant de la résorcine. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 490.

— Action de l'acide azoteux sur les éthers pyrogalliques. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI. p. 499.

WETRERILL. Sur l'éther sulfurique proprement dit. *J. Pharm. et Chim.* [3], t. XIV, p. 225. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVI, p. 117.

WICHELHAUS. Sur quelques combinaisons phosphorées. *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 396.

WILBRANDT ET BEILSTEIN. — Sur l'acide nitrodracylique et ses dérivés. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVIII, p. 257; — *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 191.

WILLGERODT. Sur l'éther picrique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 488.

— Réaction des alcools monoatomiques et de l'hydrate de potasse sur le paranitrochlorobenzol, et formation des éthers correspondants du paranitrophénol. *D. chem. Gesell.*, 1881, p. 2632.

WILLGERODT ET HUETLIN. — Préparation des éthers para et ortho nitrophényliques de l'α nitrophénol et de l'acide picrique. *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 369.

WILLIAMS. Sur quelques combinaisons du pentachlorure d'antimoine avec les alcools et l'éther. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 177.

WILLIAMSON. Sur la théorie de l'éthérification. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XL, p. 98.

— Sur quelques nouveaux composés du phényle. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLI, p. 491.

— Note sur la trinitroglycérine. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIII, p. 492.

— Sur un nouveau phosphite d'éthyle. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIV, p. 52.

WILLM. Sur l'éther monochloracétique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIX, p. 97.

WILLS. Sur les éthers intermédiaires entre la série œnanthylique et les séries méthylique, éthylique, amylique, etc. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLI, p. 105.

WILM ET WISCHIN. — Synthèse de l'éther allophanique. *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 33.
— Sur le gaz phosgène et l'éther chloroxycarbonique. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 253.
— Sur l'action de l'aniline sur l'éther chloroxycarbonique. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 252.

WISLICENUS. Sur l'acide éthyldiacétique et sur ses dérivés. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 683. *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 457.
— Recherches sur les acides organiques polybasiques, etc.... *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIX, p. 175 (t. LIII, nouvelle série). — *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. II, p. 480.
— Faits pour servir à l'histoire de l'acide lactique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 257 (t. LVII, nouvelle série).
— Sur le dédoublement de l'acéto-acétate d'éthyle et de ses dérivés de substitution.... etc. *Liebig's Ann.*, t. CXC, p. 257 à 282.
— Sur l'éther vinyléthylique. *Liebig's Ann.*, t. CXCII, p. 106.
— Sur le dédoublement des éthers des acides acétoniques polyvalents par les alcalis. *Liebig's Ann.*, t. CCVI. p. 308. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 657.

WISLICENUS ET LIMPACH. — Synthèse des acides glutarique et α-méthylglutarique à l'aide de l'éther acétoacétique. *Liebig's Ann.*, t. CXCII, p. 128. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 506.

WISPEK. Recherches sur les dérivés du mésytilène. *D. chem. Gesell.*, t. XVI, t. p. 1577. *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 272.

WÖHLER. Nouvelles combinaisons du telluréthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIV, p. 69.

WÖHLER ET LIEBIG. — Sur la composition de l'acide sulfovinique. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XLVII, p. 421.
— Recherches sur le radical de l'acide benzoïque. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LI, p. 273 (p. 299).

WÖHLER ET SIEMENS. — Sur le mercaptan sélenhydrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 360.

WOLKOW. Sur les acides crésylsulfureux isomériques. *Z. für Chem.*, t. VI, p. 321.

WURTZ. Nouveau mode de formation de l'éther carbonique. *Compt. rend.*, t. XXXII, p. 595.
— Sur le glycol. *Compt. rend.*, t. XLIII, p. 199.
— Sur les éthers du glycol. *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 346.
— Sur l'oxyde d'éthylène. *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 101.
— Nouvelles recherches sur l'acide lactique. *Compt. rend.*, t. XLVIII, p. 1092.
— Nouvelles recherches sur l'oxyde d'éthylène. *Compt. rend.*, t. LIV, p. 277.
— Sur un isomère de l'alcool amylique. *Compt. rend.*, t. LV, p. 370.
— Sur le dihydrate de diallyle. *Compt. rend.*, t. LVII, p. 460.
— Sur quelques dérivés de l'hydrate d'amylène. *Compt. rend.*, t. LVII, p. 479.
— Sur les combinaisons diallyliques. *Compt. rend.*, t, LVIII, p. 904.
— Sur l'isomérie dans les glycols. *Compt. rend,*, t. LIX, p. 76.
— Sur un nouvel isomère de l'alcool isoamylique. *Compt. rend.*, t. LXVI, p. 1179.
— Recherches sur la constitution des acides du phosphore. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XVI, p. 190 (p. 218).
— Mémoire sur l'alcool butylique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLII, p. 161.
— Sur quelques bromures d'hydrogènes carbonés. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LI, p. 84.
— Sur la formation artificielle de la glycérine. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LI, p. 94.
— Mémoire sur les glycols ou alcools diatomiques. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LV, p. 400 à 478.
— Recherches sur l'acide lactique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LIX, p. 161 (p. 169).
— Sur l'oxyde d'éthylène considéré comme lien entre la chimie organique et la chimie minérale. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXIX, p. 355.
— Sur l'oxyde d'éthylène et les alcools polyéthyléniques. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXIX, p. 317.
— Mémoire sur l'isomérie dans les alcools et dans les glycols. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. III, p. 129 à 186.
— Action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. *Rép. Chim. pure*, 1863, p. 300.
— Synthèse d'acides aromatiques. *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 85.

WURTZ ET FRAPPOLI. — Recherches sur l'aldéhyde et sa transformation en acétal. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 139 (p. 146).

WURTZ ET FRIEDEL. — Recherches sur l'acide lactique. *Compt. rend.*, t. LII, p. 1067.
— Mémoire sur l'acide lactique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXIII, p. 101.
WURTZ ET VOGT. — Sur la formation du chloral. *Compt. rend.*, t. LXXIV, p. 77.
WYSCHNEGRADSKY. — Condensation de l'isoamylène. *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 361 (Correspondance russe).
— Sur les différents amylènes. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 561 (Correspondance russe).

Z

ZAYTZEFF. Sur quelques nouveaux composés organiques sulfurés. *Z. für Chem.*, t. II, p. 65, t. III, p. 358. — *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 334 et t. VII, p. 272.
— Action de l'iodure de méthyle sur le sulfure d'éthyle-amyle. *Z. für Chem.*, t. III, p. 361. — *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 353.
ZEIDLER. Sur l'éther allylacétique. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 892.
— Sur l'éther allylacétoacétique. *D. chem. Gesell.*, t. VIII, p. 1034.
ZEISE. Sur l'acide hydroxanthique avec quelques-uns de ses produits et de ses combinaisons. *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XXI, p. 160.
— Sur le mercaptan. *Ann. Pogg.*, t. XXXI, p. 369.
— Mémoire sur l'acide xanthique. *Ann. Pogg.*, t. XXXV, p. 457.
— Action de l'iode sur le xanthate de potasse. *Ann Chim. et Phys.* [3], t. XVII, p. 338.
— Action simultanée de l'iode et de la potasse sur l'acide xanthométhylique. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XX, p. 121.
ZIMMERMANN. Sur la constitution de l'acide phosphoreux et du phosphite d'éthyle. *D. chem. Gesell.*, t. VII, p. 289.
ZINCKE. Sur l'huile essentielle des fruits d'Heracleum spondylium. *Z. für Chem.*, t. V, p. 55.
— Recherches sur la série de l'hydrobenzoïne. *D. chem. Gesell.*, t. X, p. 999.
ZOTTA. Sur l'éther glycérique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXIV, p. 87. — *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 310.



TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

CHAPITRE II

CONSTITUTION DES ÉTHERS

CHAPITRE III

FORMATION ET PRÉPARATION DES ÉTHERS

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ÉTHERS

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION DES ÉTHERS

CHAPITRE PREMIER.

ÉTHERS DES ALCOOLS MONOATOMIQUES SATURÉS

CHAPITRE II

ÉTHERS DES ALCOOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS

CHAPITRE III

ÉTHERS DES ALCOOLS DIATOMIQUES

CHAPITRE IV

ÉTHERS DES ALCOOLS TRIATOMIQUES

CHAPITRE V

ÉTHERS DES ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

CHAPITRE VI

ÉTHERS DES ALCOOLS PENTATOMIQUES

CHAPITRE VII

ÉTHERS DES ALCOOLS PENTATOMIQUES A FONCTION COMPLEXE

CHAPITRE VIII

ÉTHERS DES ALCOOLS HEXATOMIQUES

CHAPITRE IX

ÉTHERS DES PHÉNOLS MONOATOMIQUES

CHAPITRE X

ÉTHERS DES PHÉNOLS DIATOMIQUES

CHAPITRE XI

ÉTHERS DES PHÉNOLS POLYATOMIQUES

CHAPITRE XII

ÉTHERS DES ACIDES-ALCOOLS

CHAPITRE XIII

ÉTHERS DES ACIDES-PHÉNOLS

CHAPITRE XIV

ÉTHERS DES ACIDES-ALDÉHYDES

CHAPITRE XV

ÉTHERS DES ACIDES-KÉTONES

CHAPITRE XVI

ÉTHERS D'ALCOOLS, DE PHÉNOLS, D'ACIDES A FONCTION MULTIPLE

CHAPITRE XVII

ÉTHERS DES ALCOOLS SILICIQUES

